Année 1954.

N° D'ORDRE : 3

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ALGER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

COHEN-ADAD ROGER ÉLIE

Assistant de Chimie générale à la Faculté des Sciences d'Alger.

Né le 22 mai 1921 à Alger, Département d'Alger.

1re *THÈSE.* — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE DE LA SOLUTION AQUEUSE D'URÉE.

2e *THÈSE.* — FORCES INTERATOMIQUES ET INTERMOLÉCULAIRES

Soutenues le 9 juin 1954, devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN, *Président,*
P. ROLLET,
A. BLANC-LAPIERRE, } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

1958

Année 1954.

N° D'ORDRE : 3

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ALGER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

COHEN-ADAD ROGER ÉLIE

Assistant de Chimie générale à la Faculté des Sciences d'Alger.
Né le 22 mai 1921 à Alger, Département d'Alger.

1re *THÈSE.* — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE DE LA SOLUTION AQUEUSE D'URÉE.

2e *THÈSE.* — FORCES INTERATOMIQUES ET INTERMOLÉCULAIRES

Soutenues le 9 juin 1954, devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN, *Président,*
P. ROLLET,
A. BLANC-LAPIERRE, } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—

1958

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'ALGER

Doyen	MM. ROYER
Assesseur	TERMIER
Secrétaire	SEGOND

PROFESSEURS

Analyse supérieure	MM. DE POSSEL
Astronomie et Astrophysique	MEYER
Mathématiques	BOURION
Mécanique rationnelle et appliquée	d'ORGEVAL-DUBOUCHET
Physique générale	WOLFERS
Physique théorique	BLANC-LAPIERRE
Physique industrielle	CRAUSSE
Physique	PERROT
Chimie générale	ROLLET
Chimie appliquée	GUNTZ
Biologie générale et appliquée	HOLLANDE
Botanique générale et appliquée	GUINOCHET
Botanique agricole et expérimentale	KILLIAN
Géologie et Minéralogie	TERMIER
Minéralogie et Cristallographie	ROYER
Zoologie générale	BERNARD
Géologie appliquée à l'agriculture et à l'industrie	LAFFITTE

PROFESSEUR TITULAIRE A TITRE PERSONNEL

Physique (M.P.C.)	M. SAVORNIN

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Chimie	M. BERLANDE
Chimie générale	Mlle PEYTRAL
Chimie appliquée	MM. LEJEUNE
Géologie et Paléontologie	LUCAS

MAITRES DE CONFÉRENCES

Mathématiques (Ch. des Fons)	MM. MEYNIEUX
Mathématiques M. P. C.	JAFFARD
Calcul différentiel et intégral	TORTRAT
Physique	COUCHET
Botanique agricole	OZENDA
Zoologie générale	DURCHON

MAITRE DE CONFÉRENCES-ADJOINT

Botanique	Mme GAUTHIER

HONORARIAT

MM. ROUYER	Professeur et Doyen
DALLONI	Professeur
DARMOIS	Professeur
FOIX	Professeur
HENRIOT	Professeur
ROSE	Professeur
SAVORNIN	Professeur
VERAIN	Professeur

A la mémoire de mon père.

A ma mère.

A ma femme.

A mes enfants.

A Monsieur A P. ROLLET

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université d'Alger.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542708_0066

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de l'Université d'Alger sous la direction du Professeur A. P. Rollet.

Je tiens à exprimer à ce maître dévoué toute mon affectueuse reconnaissance pour l'intérêt constant et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches.

Je garderai toujours un excellent souvenir des années passées dans son laboratoire.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à M. le Professeur Chrétien ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à M. le Professeur Royer, Doyen de la Faculté des Sciences d'Alger et à M. le Professeur Blanc-Lapierre qui m'ont encouragé de leur sollicitude et de leurs conseils.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE DE LA SOLUTION AQUEUSE D'URÉE

INTRODUCTION

Deux propriétés essentielles caractérisent les solutions aqueuses d'urée :

Une conductibilité électrique très petite.

Une constante diélectrique élevée.

Ces propriétés en font un milieu ionisant particulièrement intéressant pour l'étude des solutions d'électrolyte.

En solution aqueuse les électrolytes forts font apparaître des anomalies qui rendent difficiles l'étude et l'interprétation des phénomènes chimiques. Si la solution est très diluée le calcul permet de rendre compte de ces anomalies; mais en solution plus concentrée on en est réduit à évaluer empiriquement les activités ou encore à utiliser des méthodes expérimentales permettant de maintenir approximativement constante la force ionique du milieu. Citons à titre d'exemple la cryoscopie appliquée à un point de transition ou bien à la fusion congruente d'un hydrate salin; la force ionique du milieu reste sensiblement celle qui correspond au sel de fond dont la solution constitue le solvant.

Avec une addition d'urée on augmente la constante diélectrique de la solution, ce qui entraîne une diminution des interactions ioniques. On peut ainsi espérer atténuer de façon sensible les anomalies d'activité présentées par les électrolytes.

Pour préciser cette propriété, je me suis adressé à deux méthodes expérimentales différentes :

— Une méthode osmotique : étude de l'abaissement cryoscopique obtenu, pour divers électrolytes, dans l'eutectique Glace-Urée.

— Une méthode électrique : variation de la conductibilité équi-

valente de divers électrolytes en fonction de la concentration de l'urée ou des ions présents dans la solution.

Toutes ces mesures ont bien montré que l'addition d'urée atténue les anomalies d'activité des électrolytes.

Cependant des difficultés se sont présentées au cours de cette étude.

D'abord les solutions d'urée ne sont pas stables; elles se décomposent même au voisinage de 0°. De plus certains ions : H^+, OH^- et Ag^+ notamment, donnent en présence d'urée des anomalies de conductibilité. Cela m'a conduit à étendre ce travail :

J'ai pu établir que l'urée en solution s'isomérise spontanément à la température ordinaire. Le fait était contesté dans la littérature scientifique et aucune étude quantitative n'avait été effectuée.

L'étude des anomalies présentées par les ions H^+ et OH^- a conduit à la mise en évidence du caractère d'ampholyte de l'urée.

L'anomalie due à l'ion Ag^+ s'explique par la formation en solution d'un ion complexe $[(OCN)_2Ag]^-$ non encore signalé.

CHAPITRE I

CRYOSCOPIE DANS LE MÉLANGE EUTECTIQUE GLACE-URÉE (1)

La cryoscopie des électrolytes forts dans l'eau conduit à la constatation suivante : la valeur de l'abaissement moléculaire quand la concentration augmente s'éloigne d'abord très vite de la valeur à l'origine, puis la courbure observée s'atténue aux concentrations plus fortes. Ce fait est interprété par la décroissance, plus rapide au début, du coefficient d'activité.

En utilisant comme solvant cryoscopique une solution contenant déjà beaucoup d'ions, on constate que la variation de l'abaissement moléculaire, en fonction de la concentration de l'électrolyte étudié, est petite et approximativement linéaire. C'est ce qui a été observé dans la cryoscopie avec pour solvant un sel hydraté à fusion congruente [Darmois et ses élèves (2)] ou un eutectique Glace-Sel [Cornec et H. J. Muller (3-4)].

Dans l'eutectique Glace-Urée les anomalies d'activité des électrolytes forts doivent être peu importantes en raison de la valeur élevée de la constante diélectrique du milieu. Par cryoscopie dans un tel solvant on doit obtenir des résultats comparables à ceux que donne un eutectique Glace-Sel. C'est bien ce que montrent les mesures effectuées.

Méthode expérimentale.

Le point d'eutéxie Glace-Urée a pour coordonnées : — 11,6° et 32,6 % d'urée en poids.

A une solution d'urée ayant cette composition ajoutons une petite quantité du sel étudié. Le mélange est refroidi jusqu'à cristallisation partielle de la masse, puis réchauffé lentement, et on détermine, par étude de la courbe d'échauffement, la température de fin de fusion de l'eutectique. L'instrument est un thermomètre métastatique Roberteau gradué au centième de degré.

L'appareil utilisé est schématisé dans la figure 1. Il fonctionne par

évaporation d'éther sec dans un courant d'air. Le débit de l'air est réglable grâce à un manostat et une fuite.

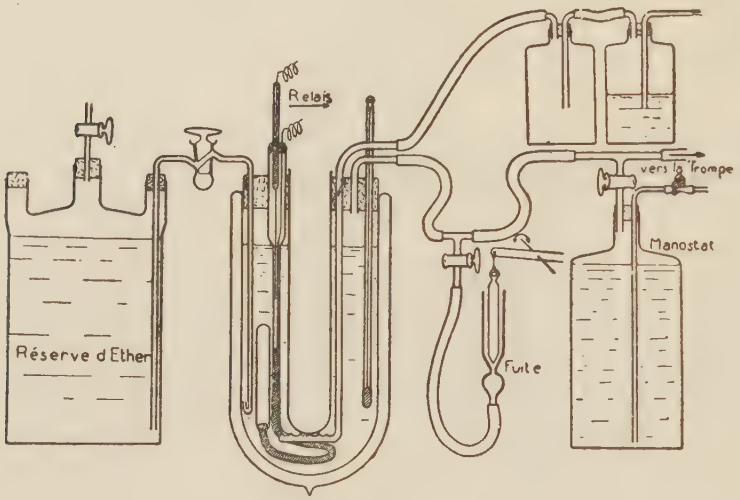


Fig. 1.

Pendant toute la durée du réchauffement du mélange étudié, la température du bain d'éther est maintenue constante (au dixième de degré près) grâce au dispositif représenté dans la figure 2. Cette tempé-

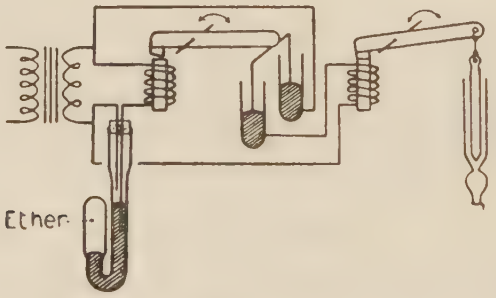


Fig. 2.

rature est d'environ un degré plus élevée que celle de l'accident thermique cherché. Dans ces conditions la vitesse de réchauffement est petite et conserve sensiblement la même valeur pour tous les mélanges étudiés. Pour un même mélange deux mesures successives donnent des résultats qui diffèrent, en général, de moins d'un centième de degré.

Résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 1 et la figure 3. Sur celle-ci on a porté en abscisse les concentrations pondérales des

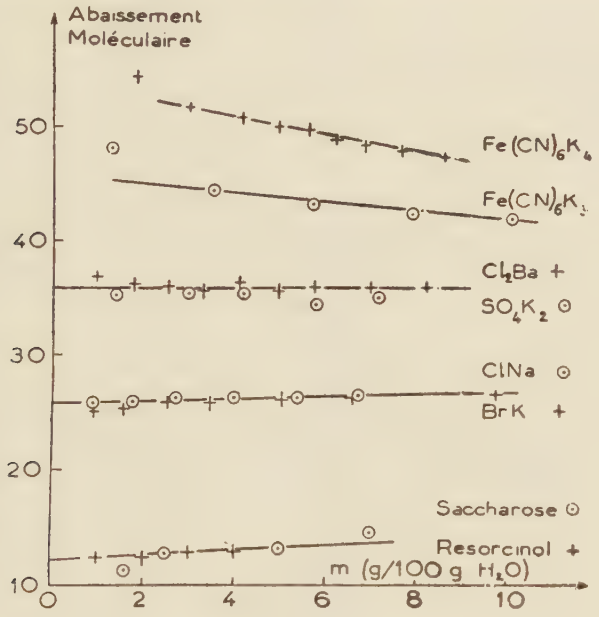


Fig. 3.

sels étudiés rapportées à 100 g d'eau du mélange, en ordonnée les abaissements moléculaires observés.

Avec un non-électrolyte ou un électrolyte faible l'abaissement à l'origine est 12 (saccharose, résorcinol). Le chlorure de sodium et le bromure de potassium donnent des droites légèrement montantes à partir de l'origine; l'abaissement moléculaire est voisin de 25 (approximativement 2 × 12). Avec le sulfate de potassium et le chlorure de baryum on obtient des droites à peu près horizontales. Pour ces deux sels donnant trois ions l'abaissement limite est 36 (3 × 12). Le ferricyanure de potassium conduit à 46,5 (un peu moins de 4 × 12). Le ferrocyanure de potassium donne 55. Ce chiffre est un peu inférieur à 5 × 12, mais une légère courbure est possible, aux faibles concentrations, elle relèverait la valeur à l'origine.

Les résultats s'apparentent nettement à ceux que donne un solvant de force ionique importante :

TABLEAU I

	p	ΔT	k
Saccharose	1,600	0,052	11,11
	2,499	0,093	12,72
	4,998	0,192	13,13
	7,001	0,295	14,47
Résorcinol	1,001	0,113	12,40
	2,00	0,229	12,37
	3,001	0,350	12,83
	4,001	0,467	12,84
BrK	0,947	0,200	25,12
	1,579	0,336	25,33
	2,527	0,550	25,90
	3,479	0,755	25,83
	5,057	1,106	26,03
	6,639	1,466	26,28
	9,800	2,177	26,43
ClNa	0,844	0,373	25,84
	1,773	0,789	26,00
	2,704	1,217	26,30
	4,055	1,892	26,26
	5,404	2,435	26,33
	6,751	3,062	26,50
SO_4K_2	1,405	0,284	35,23
	3,007	0,613	35,53
	4,210	0,855	35,40
	5,812	1,149	34,46
	7,217	1,420	35,09
Cl_2Ba	0,997	0,177	36,97
	1,821	0,318	36,37
	2,561	0,443	36,02
	3,306	0,567	35,72
	4,133	0,718	36,31
	4,955	0,850	35,70
	7,027	1,218	36,10
	8,262	1,432	36,09
$Fe(CN)_6K_3$	1,323	0,193	48,13
	3,527	0,477	44,53
	5,729	0,754	43,33
	7,930	1,023	42,45
	10,133	1,294	42,05
$Fe(CN)_6K_4$	1,844	0,272	54,44
	3,006	0,430	51,67
	4,162	0,574	50,83
	4,965	0,676	50,13
	5,606	0,758	49,84
	6,245	0,830	48,98
	6,883	0,905	48,43
	7,679	0,998	48,00
	8,632	1,113	47,48

p est la masse de sel rapportée à 100 g d'eau du solvant, ΔT l'abaissement cryoscopique et k l'abaissement moléculaire.

— La constante cryoscopique obtenue avec les électrolytes forts varie à peu près linéairement en fonction de l'addition de sel.

— La valeur limite de l'abaissement moléculaire, lorsque la concentration de l'électrolyte tend vers zéro, est égale au produit de la constante par le nombre des individus fournis par le corps dissous.

Ces particularités en font un solvant bien adapté à l'étude cryoscopique des électrolytes.

Cherchons à préciser la relation qui lie l'abaissement cryoscopique à la concentration du corps dissous. De tels calculs ont été développés récemment par Haase (5) qui aboutit à une relation exprimant le déplacement de l'eutexie binaire, par addition d'un troisième constituant. Cette relation permet de calculer la constante cryoscopique du solvant eutectique, mais elle ne correspond pas aux conditions expérimentales réalisées au cours des mesures.

Etude théorique de la cryoscopie eutectique.

En effet examinons ce qui se passe lorsqu'on ajoute à un solvant eutectique A, B, un troisième corps C. Les seules phases qui inter-

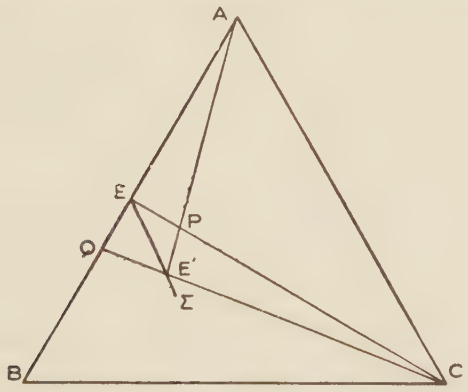


FIG. 4.

viennent sont A solide, B solide et la solution. Le système peut être représenté sur un diagramme triangulaire (figure 4). Lorsque la composition globale du système varie, le point représentatif se déplace sur la droite CE, mais la courbe de cristallisation de l'eutectique (Σ), celle que Haase considère, ne coïncide pas avec cette droite. Par refroidissement d'un mélange P, nous obtiendrons d'abord, dans le cas de

la figure 4, des cristaux de A, puis en E′ cristallisation de l'eutectique (figure 5).

Par conséquent au fur et à mesure des additions du troisième consti-

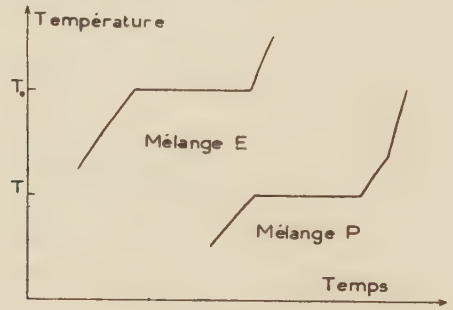


FIG. 5.

tuant C à une masse donnée de solvant eutectique, la composition et la masse totale du solvant varient, et il faut en tenir compte dans le calcul, si on veut justifier les résultats expérimentaux. Pour cela cherchons à préciser les positions relatives, sur le diagramme, de la courbe d'eutexie (Σ) et de la droite EC.

Appelons x_A et x_B les fractions moléculaires de A et B dans un mélange binaire (AB), y la fraction moléculaire de C dans le mélange ternaire. L'eutectique E (figure 4) a pour coordonnées (x_{OA}, x_{OB}, 0) température de fusion T_0; le point P, obtenu par addition de C :

$$[x_{OA}(1-y_0), x_{OB}(1-y_0), y_0].$$

Par refroidissement de ce mélange nous obtenons l'eutectique E′ :

$$[x_A(1-y), x_B(1-y), y]$$

qui fond à la température T.

Enfin on peut encore définir un point Q : x_A, x_B, 0.

Choisissons alors comme état de référence, pour l'évaluation des activités, la solution eutectique E à sa température de fusion T_0. En E′ les activités de A et B s'exprimeront par :

$$1\text{-}1 \qquad a_A = f_A \frac{x_A(1-y)}{x_{OA}(1-y+\nu y)} \qquad a_B = f_B \frac{x_B(1-y)}{x_{OB}(1-y+\nu y)}$$

en supposant que C est totalement dissocié et donne ν ions.

La courbe d'eutexie est l'intersection des nappes de cristallisation

de A et B dont les équations sont données, avec les conventions précédentes, par :

1-2 Nappe de A $$\int_{T_0}^{T} \frac{L_A\, dT}{RT^2} = Ln \frac{x_A(1-y)}{x_{OA}(1-y+\nu y)} + Lnf_A$$

Nappe de B $$\int_{T_0}^{T} \frac{L_B\, dT}{RT^2} = Ln \frac{x_B(1-y)}{x_{OB}(1-y+\nu y)} + Lnf_B$$

Le système 1-2 définit la courbe d'eutexie (Σ). Par combinaison des deux équations nous obtenons l'équation cryoscopique dans l'eutectique (AB) :

1-3 $$x_A L na_A + x_B L na_B = \int_{T_0}^{T} \frac{(x_A L_A + x_B L_B)\, dt}{RT^2} = \int_{T_0}^{T} \frac{L\, dT}{RT^2}$$

où L représente la chaleur de fusion d'une molécule/gramme d'eutectique. En supposant les variations $\frac{df_A}{dT}$ et $\frac{df_B}{dT}$ négligeables, le système 1-2 conduit à :

1-4 $$\left(\frac{L_B}{x_A} + \frac{L_A}{x_B}\right) dx_A = \frac{L\, dx_A}{x_A . x_B} = -(L_A - L_B)\left[\frac{\nu - 1}{1-y+\nu y} + \frac{1}{1-y}\right] dy$$

qui donne la pente de la projection de la courbe d'eutexie sur un plan horizontal (T = cte), en un point quelconque E'.

Cette expression permet de préciser les possibilités et les limitations de la cryoscopie eutectique.

La droite CE a pour équation $x_A = x_{OA}$ c'est-à-dire $\frac{dx_A}{dy} = 0$.

Si $L_A > L_B$ la formule 1-4 montre que $\frac{dx_A}{dy} < 0$ lorsque $y \to 0$. La courbe Σ est située à l'intérieur du triangle BCE, et le point P se trouve sur la nappe de cristallisation de A. Lorsque $L_A = L_B$ la droite CE est tangente à Σ.

En résumé :

— Par addition d'un troisième constituant à un eutectique (AB) le point représentatif du système se déplace sur la nappe de cristallisation du constituant dont la chaleur de fusion est la plus élevée.

— Il est nécessaire d'utiliser un solvant cryoscopique dont les constituants aient des chaleurs de fusion aussi voisines que possible.

— Dans tous les cas on peut interpréter les courbes expérimentales, si on connait les chaleurs de fusion de A et B, en comparant les résultats obtenus à ceux que donnerait un mélange idéal ($f_A = f_B = cte$).

Dans le cas de l'eutectique Glace-Urée, le point P se déplace, par addition d'un troisième constituant, sur la nappe d'urée.

Application à la cryoscopie dans l'eutectique Glace-Urée. Valeur numérique de la constante cryoscopique.

Si C n'est pas dissocié en solution, l'équation 1-3 se simplifie et la quantité $\frac{\Delta T}{y}$ tend vers la constante cryoscopique $\lambda = \frac{RT_0^2}{L_0}$ lorsque $y \to 0$.

Pour nous placer dans les conditions expérimentales, évaluons la constante cryoscopique k rapportée à la masse p de substance dissoute dans 100 g d'eau du mélange.

Appelons μ la masse d'eutectique qui correspond à 100 g d'eau, et $M = M_A x_{0A} + M_B x_{0B}$ la masse moléculaire du solvant. Nous obtenons :

$$k = \frac{M\lambda}{\mu} = \frac{MRT_0^2}{\mu L_0}.$$

Les coordonnées du point d'eutexie Glace-Urée sont — 11,414° et 32,66 % d'urée en poids [Chadwell et Politi (6)]; Janecke (7) indique — 11,5° et 32,4 %; mes mesures conduisent à — 11,6 et 32,6. On déduit : $x_{0A} = 1 - x_{0B} = 0{,}127$; $\mu = 148{,}8$ et $M = 23{,}3$ (A représente l'urée).

La chaleur latente de fusion de l'eutectique L_0 se calcule à partir de la chaleur de fusion de la glace (79 cal par g à 0°) et de la chaleur de dissolution de l'urée [3 580 cal par mol-g à 11° environ, pour une dilution infinie (8); Pinck et Kelly (9) donnent la valeur 3 470 qui semble moins précise].

Les chaleurs spécifiques de la glace et de l'urée sont respectivement 0,5 et 0,32 cal (10). Celle d'une solution d'urée de composition eutectique peut être calculée à partir des données de Gucker et Ayres (11); sa valeur moyenne entre 0 et — 11,4° est 0,790 cal. On en déduit la chaleur de fusion de l'eutectique : 76,6 calories par gramme à — 11,4° et la constante cryoscopique :

$$k = 11{,}93$$

Ce nombre coïncide assez exactement avec celui déduit des mesures.

Interprétation des courbes cryoscopiques expérimentales.

L'écart entre les coordonnées des points P et E' peut être déterminé aisément, dans le cas d'une solution idéale. Si nous désignons respec-

tivement par $L n\varphi$ et $L n\psi$ les intégrales $-\int_{T_0}^{T} \frac{L_A\, dT}{RT^2}$ et $-\int_{T_0}^{T} \frac{L_B\, dT}{RT^2}$, on obtient, par combinaison des équations 1-2 la relation

$$1\text{-}5 \qquad \frac{x_A}{1 - x_A} = \frac{\psi}{\varphi} \frac{x_{0A}}{x_{0B}}.$$

L_A et L_B, chaleurs de fusion de l'urée et de la glace, sont connues; nous pouvons donc calculer φ et ψ pour chaque valeur de la température T et en déduire x_A, grâce à l'équation 1-5. En reportant dans l'une des relations 1-2 nous déduisons y, et par suite y_0, :

$$1\text{-}6 \qquad y = y_0 \frac{x_B}{x_{0B}}.$$

Dans le tableau 2 y et y_0 ont été calculés pour une solution idéale, et lorsque $\nu = 1$.

TABLEAU 2

Valeurs de y et y_0 (solution idéale, $\nu = 1$).

Température (°C)	x_A	$x_B = 1 - x_A$	y	y_0
— 11,41	0,127	0,873	0	0
— 11,8	0,1261	0,8739	0,00536	0,00536
— 12,2	0,1252	0,8748	0,01073	0,01071
— 12,6	0,1243	0,8757	0,01609	0,01604
— 13,0	0,1234	0,8766	0,02142	0,02134
— 13,5	0,1223	0,8777	0,02809	0,02794
— 14,0	0,1212	0,8788	0,03471	0,03448
— 15	0,1190	0,8810	0,04692	0,04649
— 17	0,1145	0,8855	0,07430	0,07325
— 20	0,1079	0,8921	0,1131	0,1107

Les résultats montrent que la cryoscopie d'une solution idéale dans le mélange Glace-Urée conduit à des droites horizontales, lorsqu'on représente l'abaissement moléculaire en fonction de la concentration du corps ajouté, pour des valeurs de ΔT n'excédant pas 3 à 4 degrés. Au delà la courbe s'infléchit; pour un abaissement ΔT de 9° l'écart entre y et y_0 est encore inférieur à 3 % en valeur

relative. La variation de x_A et x_B par rapport à x_{OA} et x_{OB} est du même ordre.

Les courbes expérimentales obtenues avec tous les corps étudiés, à l'exception de $Fe(CN)_6K_3$ et $Fe(CN)_6K_4$, sont très tendues et sensiblement horizontales. Elles correspondent à une très petite variation de l'activité. Ce résultat confirme les propriétés ionisantes de la solution d'urée.

Avant d'étudier l'influence de l'urée sur la conductibilité électrique des électrolytes, précisons la valeur de l'activité de l'urée en solution aqueuse.

Activité de l'urée en solution.

De nombreuses déterminations de l'activité ont été effectuées, Chadwell et Politi (6), Krasil'Shikov et Trainina (12), Perman et Price (13), Perman et Lowett (14); Scatchard, Hamer et Wood (15) notamment, ont déterminé cette activité par des mesures osmotiques (cryoscopie, tonométrie, étude de solutions isotoniques à 25°).

J'ai refait les calculs en utilisant les valeurs numériques obtenues au cours d'une étude sur le binaire urée-eau (16) et en supposant vérifiée la règle empirique de Lewis et Randall : $\frac{j}{m} = \text{cte}$ (17) (la valeur adoptée pour cette quantité est la moyenne des 5 dernières mesures). Les résultats numériques sont donnés dans le tableau 3. Ces chiffres diffèrent peu de ceux que donne la bibliographie.

TABLEAU 3

Coefficient d'activité de l'urée en solution.

t (°C)	Urée (g/100 g solution)	m (mol-g p. 1 000 g H_2O)	f_m
— 3,98	12,5	2,381	0,874
— 8,53	25,0	5,555	0,731
— 10,54	30,0	7,143	0,669
— 11,21	31,5	7,664	0,650
— 11,45	32,20	7,916	0,640
— 11,54	32,50	8,025	0,636
— 11,60	32,60	8,062	0,635

Dans la suite des calculs j'ai utilisé les résultats de Chadwell et Politi, cependant le tableau 4 et les figures 6 et 7 présentent l'ensemble des résultats obtenus.

TABLEAU 4.

Facteur d'activité de l'urée en solution aqueuse (f_m) (valeurs recalculées).

m (mol-g pour 1000 g H_2O)	Chadwell et Politi	Krasil'Shikov et Trainina	Scatchard Hamer er Wood	Cohen-Adad
0,5	0,966	0,968	0,961	0,968
1,0	0,933	0,937	0,927	0,944
2,0	0,869	0,877	0,869	0,892
3,0	0,812	0,823	0,821	0,842
4,0			0,781	0,795
5,5	0,713		0,731	0,751
7,0	0,637		0,693	0,673
8,0	0,604(8,08)		0,672	0,635

Gucker et Pickard (18) ont précisé, par étude de la chaleur de

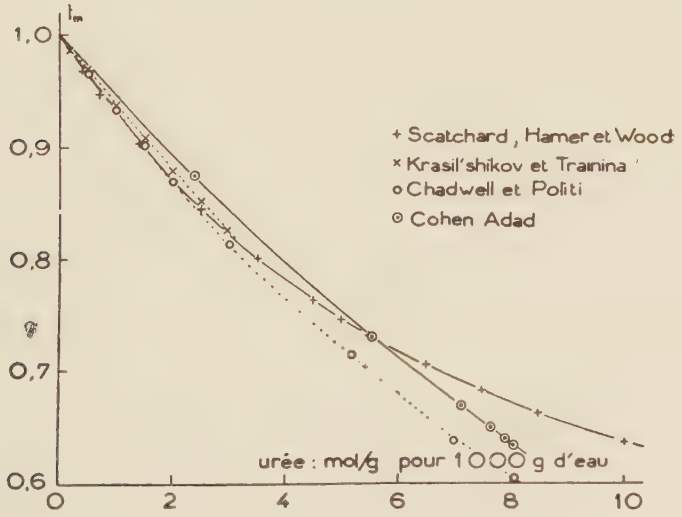


FIG. 6.

dilution des solutions d'urée, la variation de l'activité en fonction

de la température. Cette variation peut être négligée dans le domaine de températures utilisé au cours de ce travail.

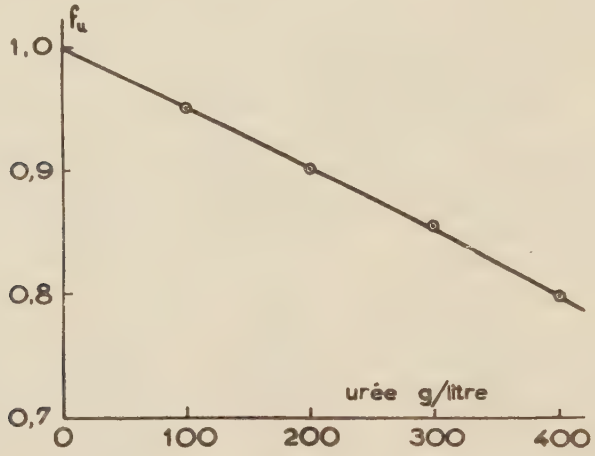


Fig. 7.

Le tableau 4 présente les coefficients d'activité. Dans le tableau 5 les facteurs d'activité sont évalués, à partir des données de Chadwell

Tableau 5.

Urée g/l	0	100	200	300	400
f_u	1	0,950	0,900	0,854	0,798
f_m	1	0,880	0,768	0,662	0,556

et Politi, dans le cas où les concentrations sont exprimées soit en mol-g par litre (f_u), soit en mol-g pour 1 000 g d'eau (f_m) pour diverses valeurs de la concentration de l'urée.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE L'URÉE SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES ÉLECTROLYTES

La présence d'urée augmente de façon notable la viscosité et la constante diélectrique des solutions aqueuses, on peut prévoir qu'elle modifiera la conductibilité électrique des électrolytes.

Expérimentalement on constate que l'addition d'urée à une solution d'électrolyte fort diminue de façon importante la conductibilité. On s'en rend compte dans le tableau 6 et la figure 8 où sont groupées

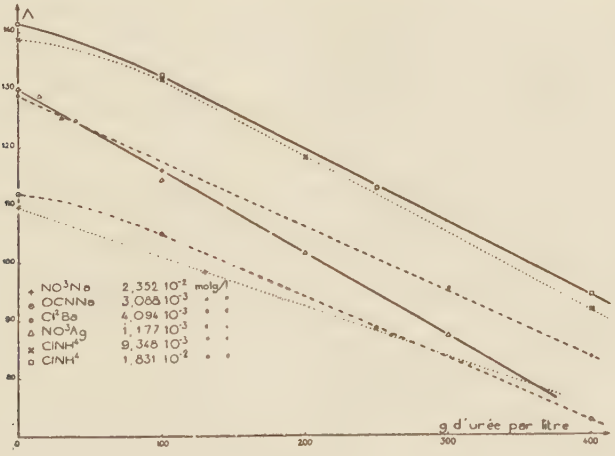


Fig. 8.

les valeurs des conductibilités équivalentes de plusieurs électrolytes, à 25°, pour des concentrations en sel et en urée variables.

Précisons tout d'abord les notations utilisées dans ce chapitre, ainsi que la méthode expérimentale de mesure des conductibilités électriques.

J'ai utilisé un système de notations à double indice qui permet de rendre compte de façon commode des diverses propriétés de la solution en fonction, soit de la concentration en électrolyte, soit de la concentra-

tion en urée. Le premier indice se rapporte à la concentration de l'électrolyte, et le second à celle de l'urée.

TABLEAU 6.

Conductibilité des électrolytes, en présence d'urée.

TEMPÉRATURE 30°

Urée g/l	0	100	200	300	400
BrK $c = 4{,}361\ 10^{-3}$...	163,8	147,7	134,3	118,7	107,7
NaOH $c = 4{,}360\ 10^{-3}$...	255,2	226,3	206,1	176,5	152,3
ClH $c = 3{,}953\ 10^{-3}$...	455,6	220,7	164,4	133,9	116,0
ClH $c = 7{,}906\ 10^{-3}$...	452,6	220,1	161,2	126,8	107,7

TEMPÉRATURE 25°

Urée g/l	0	100	130	200	250	260	300	400
OCNNa $c = 3{,}088\ 10^{-3}$.	112,0	105,2			88,6			72,7
$ClNH_4$ $c = 9{,}343\ 10^{-3}$.	141,6	132,5			113,1			95,0
$ClNH_4$ $c = 1{,}831\ 10^{-2}$.	138,7	132,2		118,5				92,0
ClK $c = 3{,}583\ 10^{-3}$.	144,4	134,3		124,5			110,1	96,7
ClK $c = 8{,}942\ 10^{-3}$.	141,7	131,2		122,4			108,4	96,1
ClK $c = 1{,}787\ 10^{-2}$.	138,9	129,3		118,4			106,9	94,2
ClK $c = 4{,}028\ 10^{-2}$.	134,6	125,3		114,0			103,0	91,8
ClK $c = 8{,}943\ 10^{-2}$.	129,7	120,9		111,6			101,0	88,9
NO_3Na $c = 2{,}352\ 10^{-2}$.	109,7		98,4			87,3		
NO_3Ag $c = 1{,}177\ 10^{-3}$.	130,2	114,5		101,8			87,2	69,8
NO_3Ag. $c = 1{,}177\ 10^{-2}$.	124,0			105,8			89,0	82,4
Cl_2Ba. $c = 4{,}094\ 10^{-2}$.	113,3						82,0	
Cl_2Ba $c = 4{,}094\ 10^{-3}$.	129,1	116,4		102,3			95,7	83,8
ClH $c = 4{,}985\ 10^{-3}$.	421,1	205,3		151,6			117,2	99,3
ClH $c = 9{,}966\ 10^{-3}$.	419,0	201,6		148,6			119,6	97,5
ClH $c = 3{,}986\ 10^{-3}$.	424,6	201,8		154,0			120,3	
NaOH $c = 1{,}195\ 10^{-2}$.	243,9	218,7		196,9			174, 9	

TEMPÉRATURE 18°

Urée g/l	0	100	200	300	400
ClK $c = 8{,}942\ 10^{-3}$.....	141,7	130,8	122,1	107,8	94,8

Considérons une solution contenant par litre c mol-g d'électrolyte, et u mol-g d'urée. λ_{cu}, Λ_{cu} et D_{cu} représentent respectivement

la conductibilité spécifique, la conductibilité équivalente et la constante diélectrique de la solution. η_r (*ou*) est la viscosité relative exprimée par rapport à la solution de concentrations *o* et *u*.

Mesure des conductibilités équivalentes.

La conductibilité spécifique d'une solution contenant par litre *u* mol-g d'urée et $c_1, c_2, \ldots c_n$ ion-g des différents ions 1, 2,... *n* est donnée par la relation :

II-1 $$\lambda_{cu} = \lambda_{ou} + 10^{-3} \sum_i c_i l_{c_i u}$$

où $l_{c_i u}$ représente la mobilité de l'ion *i* dans la solution mixte, λ_{ou} la conductibilité spécifique de la solution d'urée, en l'absence d'électrolyte. La détermination des mobilités $l_{c_i u}$ se ramène à celles de λ_{cu} et λ_{ou}. En principe cette détermination est facile, il suffit de mesurer la résistance électrique de la solution, la conductibilité spécifique est donnée par : $\lambda = \frac{w}{R}$ (R représente la résistance de la solution et *w* la constante de la cellule).

Il n'est pas possible de mesurer directement λ_{cu}. La chaleur de dissolution de l'urée dans l'eau est importante (8) et il faut attendre que la solution soit en équilibre thermique avec le thermostat. Pendant

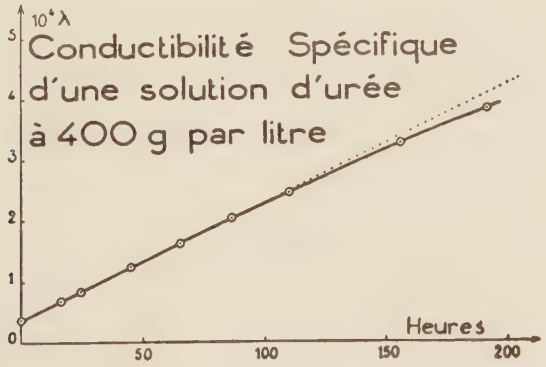


FIG. 9.

ce temps l'urée se transforme spontanément, dans la solution, avec apparition d'ions OCN^- et NH_4^+; la conductibilité électrique de la solution augmente. On est conduit, pour évaluer le terme λ_{cu}, à suivre l'évolution de la conductibilité, en fonction du temps, puis à extrapoler les courbes $\lambda = f(t)$ jusqu'à la valeur $t = 0$ (figure 9).

Le tableau 7 donne, à titre indicatif, les valeurs de la conductibilité d'une solution d'urée, pour diverses valeurs du temps.

TABLEAU 7.

Variation en fonction du temps de la conductibilité électrique d'une solution d'urée. $u = 200$ g/l — température 18°.

t (heures)	$10^5\lambda$
0	1,53
10	1,84
20	2,14
30	2,45
40	2,77
50	3,06
75	3,82
100	4,57
150	6,10
200	7,64
250	9,20
300	10,79
350	12,39
400	13,94
474	16,15
573	19,12
641	21,13

Le terme λ_{ou} varie notablement avec la pureté de l'urée utilisée, ou les conditions de préparation de la solution. Le tableau 8 donne la conductibilité spécifique λ_{ou} de solutions préparées de façon identique, mais avec de l'urée provenant de 2 lots différents.

TABLEAU 8.

Conductibilité spécifique des solutions d'urée.

Urée g/l	$10^5,\lambda_{ou}$	
	1er lot	2e lot
100	1,31	0,993
200	1,89	1,564
300	2,44	2,008
400	3,55	2,50

Dispositif expérimental.

La conductibilité électrique des solutions d'urée varie très lentement en fonction du temps. A 25° la variation relative de la conductibilité spécifique, pour une solution d'urée à 100 g par litre, est d'environ 0,1 en 24 heures, en absence d'électrolyte. En présence de ClK($c = 8{,}943\ 10^{-2}$) elle n'est plus, pour le même intervalle de temps que de $1{,}6\ 10^{-3}$. Dans ces conditions il est indispensable de disposer d'un appareil de mesure très sensible.

Dans ce but un montage en pont schématisé figure 10 a été utilisé. Les branches AB, BD et AC sont constituées par des résistances bobinées sans self ni capacité : r_1, r_2, r_3. La quatrième branche CD est constituée par la cellule de mesure; elle est équivalente à une résistance R en série avec une capacité c_p (capacité de polarisation), R et c_p étant branchées aux bornes d'une capacité c_s (capacité spécifique, due à la constante diélectrique du milieu) (figure 11).

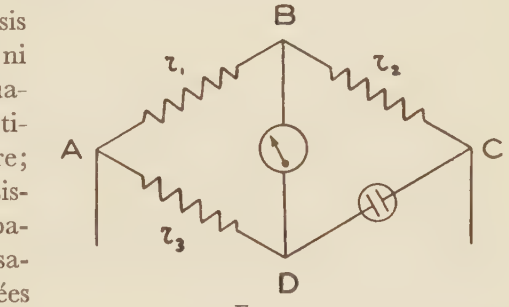


FIG. 10.

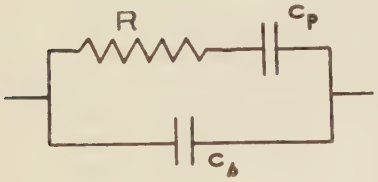


FIG. 11.

L'influence de c_p peut être rendue aussi petite qu'on le veut; il suffit pour cela de platiner les électrodes de la cellule et d'augmenter la fréquence du courant. La fréquence adoptée est de 1 200 périodes par seconde. Le courant est produit par un oscillateur dont le schéma est reproduit dans les figures 12 et 13.

Pour compenser c_s et équilibrer le pont il faut placer une capacité sur une autre branche du pont : une boîte de condensateurs permettant une variation continue de 0 à 8 000 cm est appliquée, grâce à un inverseur, sur la branche AB, ou sur AC (figure 13).

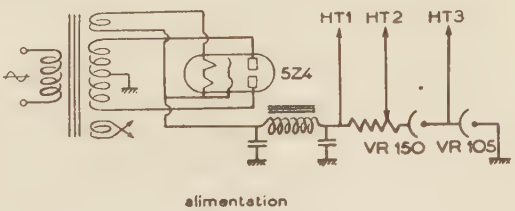


FIG. 12.

L'appareil de mesure du zéro, sur la branche diagonale, doit être très sensible. Pour cela un amplificateur à 3 étages (figure 14) a été utilisé. A la sortie des écouteurs permettent de dégrossir la mesure, un trèfle cathodique permet ensuite d'ajuster l'équilibre.

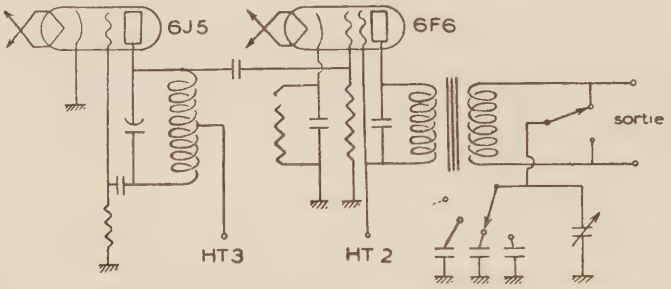


Fig. 13.

Étant donnée la fréquence utilisée tous les circuits rayonnent. On est obligé, pour obtenir le silence dans les écouteurs, au moment de l'équilibre, de blinder les circuits extérieurs; tous les circuits sont réunis à la masse.

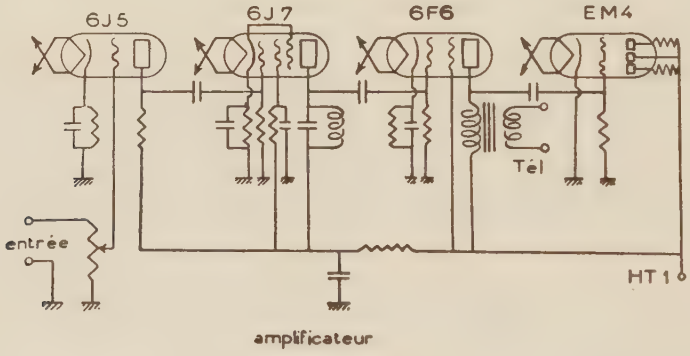


Fig. 14.

Les branches AB et BD ne sont pas totalement dépourvues de capacité. De ce fait il s'introduit dans les relations exprimant les conditions d'équilibre un terme dépendant de la fréquence. Il en résulte que le pont ne peut être équilibré de façon parfaite que pour une fréquence pure. Si le courant d'alimentation présente des harmoniques il est impossible d'obtenir une extinction complète du son dans les écouteurs lorsque le pont est équilibré pour la fréquence fondamentale.

Pour éviter cet inconvénient il suffit d'utiliser dans la branche diagonale un amplificateur très sélectif, accordé sur la fréquence de l'oscillateur (figure 14). Dans ces conditions la sensibilité de l'appareil est considérable; on apprécie sans aucune difficulté le centième d'ohm, pour une valeur de la résistance de quelques milliers d'ohms. Bien entendu la précision des mesures est beaucoup moindre. Elle dépend de la précision apportée dans la construction du pont et est de l'ordre de millième.

Le pont de mesure utilisé était constitué par une boîte de rapports A.O.I.P. et une boîte de résistance de précision à fiches. Une résistance à fil permettait d'obtenir les fractions d'ohm, par déplacement d'un curseur.

Il est nécessaire de maintenir la température des cellules aussi constante que possible. Les cellules de conductibilité, munies d'électrodes de platine platiné sont placées dans un thermostat calorifugé et chauffé électriquement. Le réglage de la température est effectué par un thermomètre à contact, au moyen du dispositif schématisé dans la figure 15.

Lorsque le thermostat est bien réglé la température reste constante

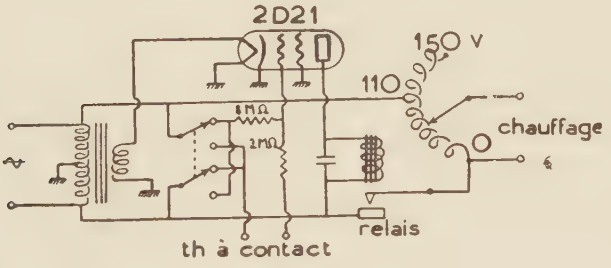


FIG. 15.

à 0,005° près. Dans la pratique, surtout au cours d'une très longue période d'utilisation, la constance est moins bonne mais du reste de l'ordre de 0,01°.

Résultats expérimentaux.

Les résultats expérimentaux s'expriment commodément par des graphiques. La figure 8 représente l'influence de la nature et la figure 16 l'influence de la concentration du sel (25° — ClK).

Les figures 17 et 18 groupent l'influence de la concentration en urée sur la conductibilité d'un acide fort (ClH), d'une base forte

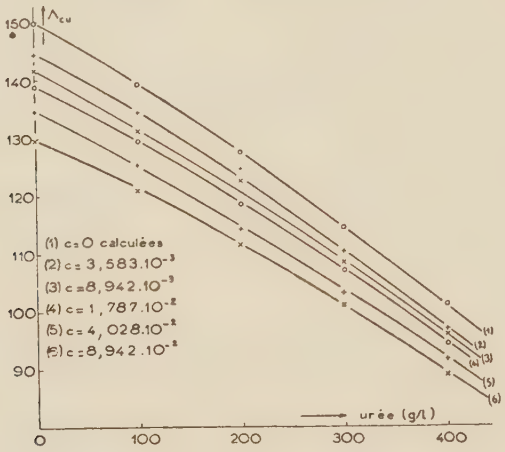


Fig. 16.

(NaOH) et d'un sel (BrK ou ClK). Elles montrent de façon évidente la différence de comportement entre ClH, NaOH et des sels. Les acides,

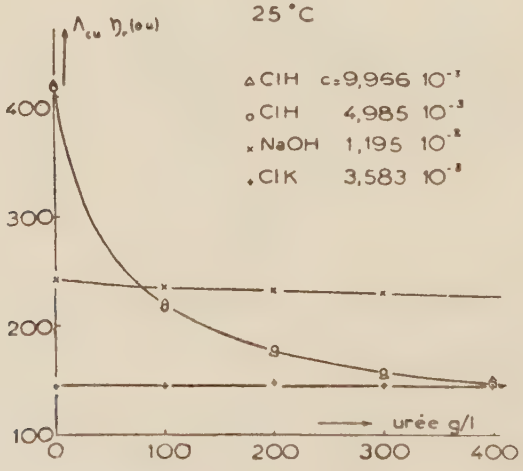


Fig. 17.

et dans une certaine mesure NaOH et NO_3Ag présentent une anomalie : pente de la courbe de conductibilité plus importante que celle

obtenue pour une solution saline. Cette anomalie sera étudiée dans d'autres chapitres.

Le tableau 6 donne la valeur des conductibilités électriques obtenues pour divers électrolytes, et dans différentes conditions de concentrations (c et u) et de température.

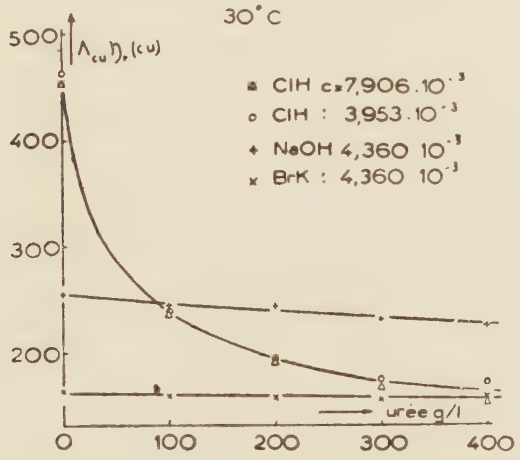


FIG. 18.

Avant d'analyser quantitativement les résultats expérimentaux obtenus, il importe d'étudier l'unique document que fournit la littérature scientifique sur la conductibilité électrique des électrolytes en présence d'urée.

Travail antérieur.

La conductibilité des solutions d'urée contenant ClNa, ClK, ClLi ou ClH a été étudiée par un japonais W. Sakaï (19-20). Il montre que les facteurs à considérer sont la viscosité et la constante diélectrique du milieu.

Selon cet auteur, la règle de Walden est applicable aux solutions d'urée et le produit $\Lambda_{cu}\eta_{cu}$ est constant quels que soient c et u.

Ces conclusions ne sont que partiellement exactes. La règle de Walden ne s'applique qu'en solution suffisamment dilué en électrolyte. On le voit nettement sur la figure 19 où est représentée la variation du produit $\Lambda_{cu}\eta_r$ (*ou*) en fonction de la concentration en urée, pour diverses valeurs de c (ClK — 25°). Dans le cas des faibles valeurs de la concentration en électrolyte (3,583 10^{-3} mol-g/l) le produit

$\Lambda_{cu}\eta_r$ (*ou*) est assez constant; pour les valeurs plus élevées ($8{,}942\ 10^{-2}$) la variation devient notable.

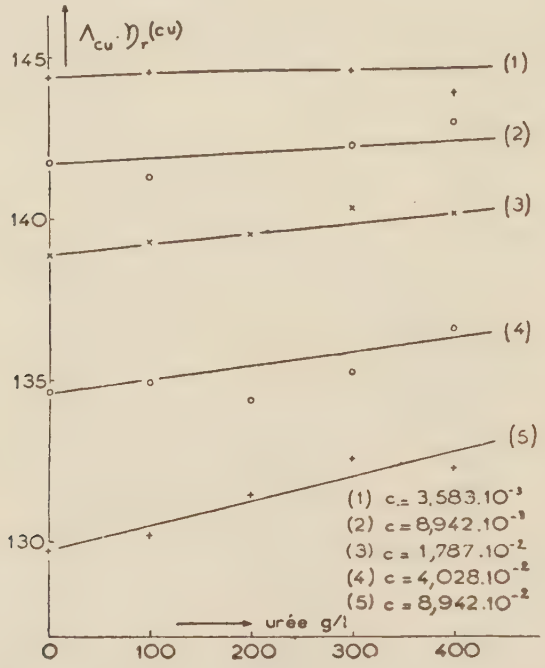


Fig. 19.

Il est donc nécessaire de reprendre ces travaux en précisant l'influence de la viscosité et de la constante diélectrique du milieu.

Influence de la viscosité.

En principe la mobilité des ions d'une solution varie en raison inverse de la viscosité du milieu c'est ce qu'exprime la règle de Walden. Mais pour les solvants ionisants, cette règle correspond à une limite, valable seulement pour les grandes dilutions en électrolyte.

Les solutions d'urée ne conduisent pratiquement pas le courant, on peut alors espérer que la règle de Walden sera applicable quelle que soit la concentration de l'urée, pourvu que la teneur en électrolyte de la solution reste faible. Dans ces conditions on doit vérifier la relation :

II-2 $$\Lambda_{ou}\eta_{ou} = \Lambda_{ou'}\eta_{ou'} = \Lambda_{oo}\eta_{oo}$$

ou encore si on remarque que $\frac{\eta_{ou}}{\eta_{oo}} = \eta_r\,(ou)$, (viscosité relative),

II-3 $$\Lambda_{ou}\eta_r\,(ou) = \Lambda_{oo}.$$

Ce résultat est implicitement exprimé dans la figure 19.
Le tableau 9 donne les valeurs des viscosités relatives à 25 et 30°. La

TABLEAU 9.

Viscosité relative des solutions d'urée.

Urée g/l	0	100	200	300	400
$\eta_r\,(ou)$ à 25°	1,0000	1,0769	1,1782	1,3126	1,4875
— à 30°	1,0000	1,0797	1,1813	1,3129	1,4835

figure 20 présente ces mêmes valeurs, à la température de 25°. Mes

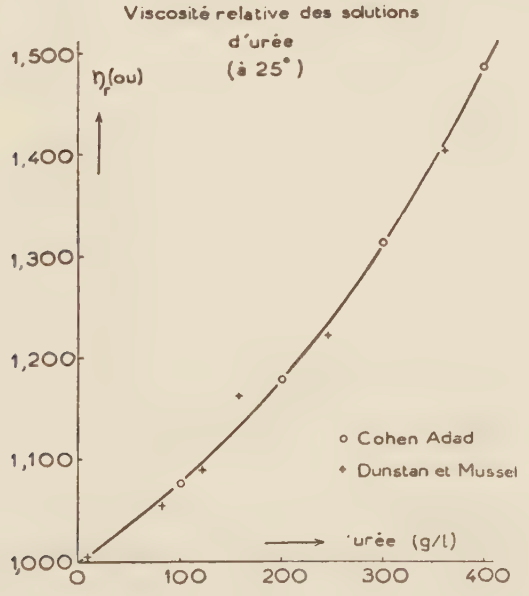


FIG. 20.

résultats concordent assez bien avec ceux de Dunstan et Mussel (22), Chadwell et Asnes (23), Ranken et Taylor (24).

La viscosité des solutions d'urée n'est que très faiblement affectée par la présence de petites quantités d'électrolyte. On peut sans erreur appréciable remplacer dans les calculs $\eta_r(cu)$ par la viscosité relative des solutions d'urée dans l'eau pure $\eta_r(ou)$.

Résultats.

Les résultats obtenus sont présentés par deux graphiques (figures 16 et 21). La figure 16 met en évidence l'influence de la concentration de l'électrolyte sur les valeurs du produit $\Lambda_{cu}\eta_r(ou)$. L'électrolyte étudié est ClK (température 25°).

La figure 21 donne les mêmes résultats expérimentaux, mais présentés de façon différente (variation du quotient $B = \frac{\Lambda_{co}}{\Lambda_{cu}}$ en fonction de $\sqrt{c}$, pour u constant). Elle met en évidence la valeur limite de ce

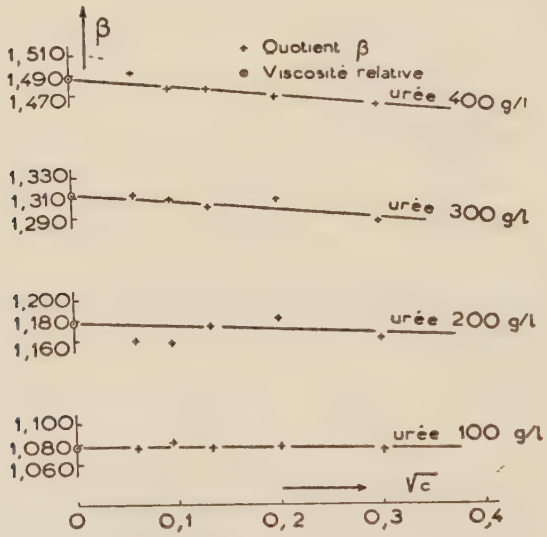


Fig. 21.

rapport lorsque la concentration de l'électrolyte tend vers zéro; cette valeur s'identifie avec celle de la viscosité relative $\eta_r(ou)$ représentée sur le même graphique.

Le tableau 10 groupe les valeurs numériques des produits obtenus à 25 et 30° avec divers électrolytes. Les figures 19 et 21 montrent de façon nette l'aspect limite de la règle de Walden.

TABLEAU 10.

Valeur du produit $\Lambda_{cu}\gamma_{ir}(ou)$.

	Urée g/l	0	100	200	300	400
	TEMPÉRATURE 25°					
ClK	$c = 3{,}583\ 10^{-3}$ ..	144,4	144,6	146,7	144,5	143,8
	$c = 8{,}942\ 10^{-3}$ ..	141,7	141,3	144,2	142,4	142,9
	$c = 1{,}787\ 10^{-2}$ ..	138,9	139,2	139,5	140,3	140,1
	$c = 4{,}028\ 10^{-2}$ ..	134,6	134,9	134,3	135,2	136,6
	$c = 8{,}943\ 10^{-2}$ ..	129,7	130,2	131,5	132,6	132,2
ClH	$c = 3{,}986\ 10^{-3}$ ..	424,6	217,3	181,4	159,9	
	$c = 4{,}985\ 10^{-3}$ ..	421,1	221,1	178,6	153,8	147,7
	$c = 9{,}966\ 10^{-3}$ ..	419,0	217,1	175,1	157,0	145,0
NaOH	$c = 1{,}195\ 10^{-2}$ ..	243,9	235,6	232,0	229,5	
	TEMPÉRATURE 30°					
BrK	$c = 4{,}361\ 10^{-3}$ ..	163,8	159,5	158,6	155,8	159,8
ClH	$c = 3{,}953\ 10^{-3}$ ..	455,6	238,3	194,2	175,8	172,1
	$c = 7{,}906\ 10^{-3}$ ..	452,6	237,6	190,5	166,5	159,8
NaOH	$c = 4{,}36\ 10^{-3}$ ..	255,2	244,3	243,5	231,7	226,0

Influence de la constante diélectrique.

Il est intéressant de savoir comment varie la conductibilité $\Lambda_u(c)$ lorsque c varie, u restant fixe. Il n'existe pas de relation théorique permettant de calculer cette variation, néanmoins la formule d'Onsager, permet de calculer la pente limite de la courbe $\Lambda_u = f(c)$ lorsque c tend vers zéro, et elle tient compte de la constante diélectrique du solvant.

La formule d'Onsager s'exprime par :

11-4 $$\Lambda = \Lambda_\infty - \alpha\sqrt{|z_1| + |z_2|}.\sqrt{\gamma}$$

avec $$\alpha = \frac{0{,}985 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} \cdot \frac{2q}{1+\sqrt{q}}\Lambda_\infty + \frac{29{,}0(|z_1| + |z_2|)}{(DT)^{1/2}\eta}.$$

où D est la constante diélectrique, γ la concentration évaluée en équivalent gramme par litre, z_i la valence de l'ion d'espèce i, T la température absolue, et q une grandeur égale à :

$$\frac{\frac{z_1}{\rho_1} - \frac{z_2}{\rho_2}}{(z_1 - z_2)\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right)}$$

ε_i est la charge de l'ion i et ϱ_i son rayon d'approche. A la température de 25° la formule devient pour ClK, électrolyte binaire, en utilisant les notations adoptées dans ce travail :

II-5 $$\Lambda_{cu} = \Lambda_{ou} - \alpha\sqrt{2c}$$

avec $$\alpha = a\Lambda_{ou} + b = \frac{0{,}985 \cdot 10^6}{(D_{ou}T)^{3/2}} \cdot \frac{2}{1+\sqrt{2}}\Lambda_{ou} + \frac{58{,}0}{(D_{ou}T)^{1/2}\eta_{ou}}$$

puisque $\gamma = c$, $|z_1| = |z_2| = 1$, $\varepsilon_1 = -\varepsilon_2$, $q = 0{,}5$ et $T = 298$.

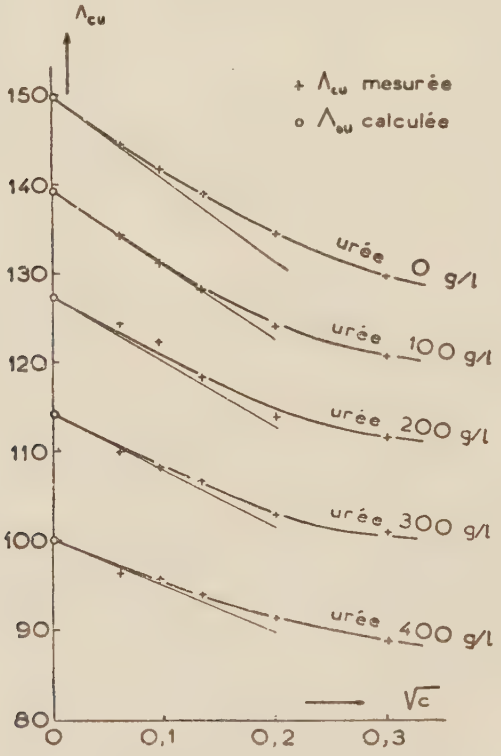


FIG. 22.

La quantité α ne dépend que de la concentration de l'urée. Le tableau II donne les valeurs de cette pente limite; les conductibilités équivalentes indiquées dans ce tableau sont évaluées à l'aide de la règle de Walden.

La figure 22 donne les courbes obtenues en représentant, en fonction de $\sqrt{c}$, les valeurs expérimentales de Λ_{cu} pour ClK à 25°, avec diverses valeurs de u.

On peut alors comparer les pentes de ces courbes, pour $c = 0$, aux pentes calculées théoriquement dans le tableau 11 : La formule d'Onsager permet de traduire l'influence de l'urée sur la conductibilité électrique des électrolytes, en ce qui concerne l'effet de la constante diélectrique.

TABLEAU 11.

Calcul de la pente limite.

Urée g/l	ClK, 25°				
	0	100	200	300	400
Λ_{ou}	149,86	139,16	127,19	114,17	100,75
a	0,1612	0,1481	0,1273	0,1288	0,1225
b	42,264	38,24	34,08	29,95	25,99
α	66,41	58,85	51,54	44,65	38,33

La constante diélectrique des solutions d'urée a fait l'objet de nombreuses mesures. Citons celles de Albright (25), Devoto (26),

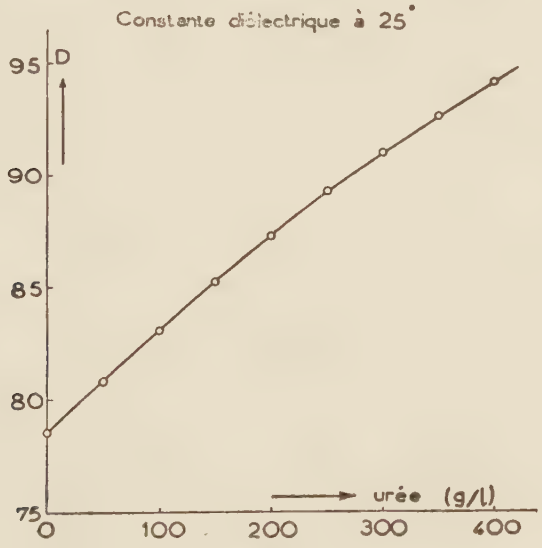


FIG. 23.

Dunning et Shutt (27) Kockel (28). Dans le calcul numérique des formules 11-4 et 11-5 j'ai adopté les valeurs de Wyman (21). Ces valeurs sont présentées dans le tableau 12 et la figure 23.

TABLEAU 12.

Constante diélectrique des solutions d'urée.
(d'après WYMAN).

Urée g/l	0	100	200	300	400
D_{ou} à 18°	81,04	85,66	90,09	93,75	97,00
— à 25°	78,54	83,10	87,40	91,10	94,30
— à 30°	76,75	81,30	85,45	89,12	92,30

Conclusions.

L'influence de l'urée sur la conductibilité électrique des électrolytes résulte uniquement de la modification de la viscosité et de celle de la constante diélectrique du milieu.

L'addition d'urée atténue la courbure d'activité présentée par les courbes de conductibilité des électrolytes forts, comme on peut s'en rendre compte sur la figure 22 montrant la variation de la pente limite des courbes $\Lambda_u(\sqrt{c})$ en fonction de u. Cette variation est indiquée plus clairement sur la figure 24 où est représentée la quantité $\alpha = \frac{\Lambda_{cu} - \Lambda_{ou}}{\sqrt{2c}}$ en fonction de la concentration de l'urée.

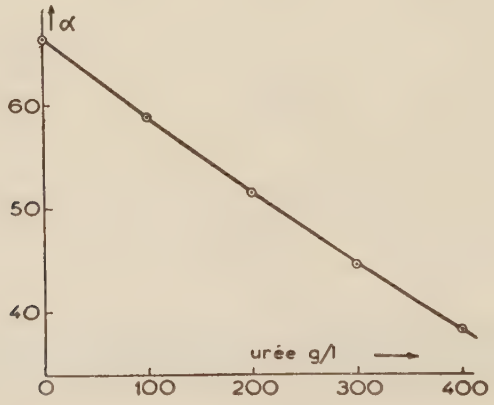


FIG. 24.

Parmi les électrolytes étudiés certains présentent des anomalies : les acides, les sels d'argent et dans une certaine mesure la soude.

CHAPITRE III

ISOMÉRISATION DE L'URÉE EN ISOCYANATE

On sait depuis longtemps qu'une solution d'urée se décompose lorsqu'elle est chauffée; mais, à la suite des travaux de Werner [31, 32, 33], il est admis que l'urée ne subit aucune transformation à la température ordinaire, à condition d'être à l'abri des microorganismes ou de leurs diastases. La décomposition en milieu acide, neutre ou alcalin ne commencerait à se produire qu'à 50 ou 60°.

Récemment (1948), Dirnhuber et Schutz [34] ont pu montrer qu'à la température de 20° l'urée se transforme spontanément en solution aqueuse et donne de l'isocyanate d'ammonium.

Peu de temps avant la publication de ce travail j'avais constaté, à la température de 25°, une augmentation de la conductibilité électrique des solutions d'urée, en fonction du temps [35], et j'avais montré également que ce phénomène était dû à une transformation de l'urée.

Divers auteurs avaient déjà signalé une évolution avec le temps de certaines propriétés physicochimiques de la solution d'urée : Augmentation de la conductibilité [15-22-36-37] ou variation de la constante diélectrique [29-38]. Mais aucune étude n'avait été entreprise avant celle de Dirnhuber et Schutz.

Aux températures supérieures à 50°, par contre, le phénomène a été étudié dans des solutions neutres, acides ou alcalines, par de nombreux chercheurs [31-32-33-39-40-42-44-45].

A ces températures le processus de la réaction est complexe. Au bout d'un certain temps on retrouve toujours, à côté de l'urée, du carbonate et de l'isocyanate d'ammonium.

Le mécanisme de la réaction diffère selon les auteurs : Fawsitt, Price, Krasil'Shikov, Warner affirment que l'urée s'isomérise dans la solution en donnant naissance aux ions OCN^- et NH^{4+} (réaction

monomoléculaire); l'ion OCN^- peu stable s'hydrolyse et donne du carbonate :

$$CO(NH_2)_2 \rightarrow OCN^- + NH^{4+}$$
$$OCN^- + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_3^{--}$$

Werner, imagine un processus complexe : l'urée subit une dissociation en ammoniaque et acide cyanique. L'acide cyanique existerait dans la solution sous deux formes tautomères, dont l'une serait hydrolysée et on aboutirait finalement au carbonate d'ammonium.

Notons enfin Lewis et Burrows [46] qui superposent au processus indiqué par Fawsitt une hydrolyse directe de l'urée en carbonate.

J'ai entrepris l'étude cinétique de la transformation de l'urée dans le domaine de températures 0-30° : (Constante de vitesse, constante d'équilibre — chaleurs d'activation et de réaction,)

Produits utilisés.

Au cours des premières mesures l'urée employée était un produit R.P. Prolabo, recristallisé dans l'alcool. Par la suite l'urée a été utilisée sans recristallisation, la constante de vitesse de la transformation étant la même dans les deux cas.

L'isocyanate d'ammonium a été préparé directement dans la cellule, par mélange du sel de sodium ou de potassium et de chlorure d'ammonium.

L'isocyanate de sodium a été préparé, au début, par la méthode indiquée par Hackspill et Grandadam [47] Par la suite un produit technique a été utilisé, après purification (deux recristallisations conduisent à un titre supérieur à 99 %).

Contrôle de la pureté du cyanate.

Le cyanate de sodium purifié a été analysé de plusieurs manières différentes :

1) dosage de l'azote total (méthode de Kjehdahl);

2) acidimétrie (méthode de Mauguin et Simon (48)) : une prise d'essai de 0,1 g est chauffée en présence de 10 cm^3 de SO_4H_2 normal. L'acide restant est dosé par la soude (indicateur rouge de méthyle). La réaction de dosage est la suivante :

III-1 $$2OCNNa + 2H_2O + 2SO_4H_2 \rightarrow SO_4(NH_4)_2 + SO_4Na_2 + 2CO_2.$$

3) Titrage potentiométrique (Krasil'Shikov et Nefedova (44)). La

solution de cyanate est titrée par le nitrate d'argent, les électrodes de référence sont une lame d'argent et une électrode au calomel. Pour éviter une diffusion des ions Cl^- dans la cellule de mesure, un vase contenant une solution de nitrate de sodium est interposé entre l'électrode au calomel et la cellule. Le siphon de la cellule est rempli d'une solution de NO_3Na.

La comparaison de ces méthodes de dosage a permis de constater que la méthode de Mauguin et Simon donne des résultats systématiquement trop faibles. Selon les échantillons examinés les titres étaient compris entre 97 et 98,5 % de OCNNa alors que les autres méthodes ont donné des résultats concordants allant de 99 à 99,5 %.

Cet écart peut s'expliquer de la façon suivante : la réaction de transformation du cyanate en carbonate en milieu acide (réaction III-1) n'est pas instantanée. Au cours de la réaction de décomposition de OCN^-, il se forme des ions NH_4^+ qui peuvent réagir avec les ions OCN^- restants, pour donner de l'urée suivant le schéma III-2 :

III-2 $$OCN^- + NH_4^+ \rightarrow OC(NH_2)_2.$$

Influence de la lumière sur la décomposition de l'urée.

Étudions d'abord l'évolution de la conductibilité électrique d'une solution d'urée quand aucune précaution n'a été prise en vue d'éviter

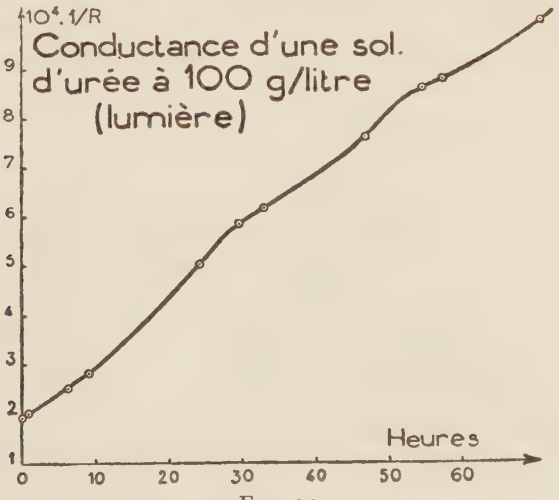


FIG. 25.

la pollution par des microorganismes. Les résultats sont représentés figure 25. On note sur la courbe une série de bosses. Si on recommence

la mesure on constate que les résultats ne sont pas reproductibles, mais on obtient de nouveau sur la courbe une série de bosses présentant sensiblement la même pédioricité. Cette période est, grosso-modo, de 24 heures. Elle tient au fait que la vitesse de décomposition n'est pas la même le jour et la nuit, au moins au début de l'expérience.

Reprenons la mesure dans les mêmes conditions, en maintenant cette fois la cellule à l'obscurité. La variation de conductibilité observée est plus petite que dans le cas précédent. Elle est proportionnelle au temps pendant plusieurs dizaines d'heures et les résultats obtenus sont reproductibles, (figure 9 et Tableau 7, chapitre II).

Pour préciser l'influence de la lumière, j'ai préparé une solution mixte d'urée et d'isocyanate d'ammonium. Les proportions des constituants ont été calculées de façon à réaliser l'équilibre dont il sera parlé plus loin (50 g d'urée, 0,3090 g d'OCNNa et 0,2535 g de $ClNH_4$ par litre de solution, température 25°). Cette solution a été répartie entre 2 cellules de conductibilité, rincées au préalable à l'alcool, puis à l'eau distillée bouillante. Le thermostat, placé dans une chambre noire pouvait être éclairé par une source lumineuse d'intensité constante.

La conductibilité électrique des 2 cellules a été d'abord suivie à l'obscurité : au bout de 118 heures elle n'avait pas changé. Alors les 2 cellules ont été soumises à l'action de la lumière; elles se sont comportées de façons différentes (figure 26).

Dans la première la conductibilité n'a pas varié, même après 170 heures d'exposition à la lumière. La seconde avait été contaminée accidentellement. La conductibilité a augmenté à partir du moment où la cellule a été exposée à la lumière.

L'expérience a été répétée en introduisant dans une troisième cellule une solution d'urée (100 g/l) exempte de microorganisme (figure 27). La vitesse de transformation reste la même à la lumière ou à l'obscurité. En ensemençant ce tube avec quelques gouttes de solution prélevées dans la cellule 2 on provoque une augmentation de la vitesse de transformation. Au bout de 300 heures on cesse l'exposition à la lumière et la courbe s'infléchit, montrant que la vitesse de la transformation diminue.

Au bout de 15 à 20 jours les tubes 2 et 3 contenaient des colonies de moisissures. De plus il était possible de mettre en évidence par voie chimique, dans ces tubes la présence de carbonate d'ammonium.

Par conséquent l'action de la lumière est nécessaire au développement de microorganismes dans les solutions d'urée. Il faut donc main-

tenir les cellules de mesure à l'obscurité pour étudier le phénomène

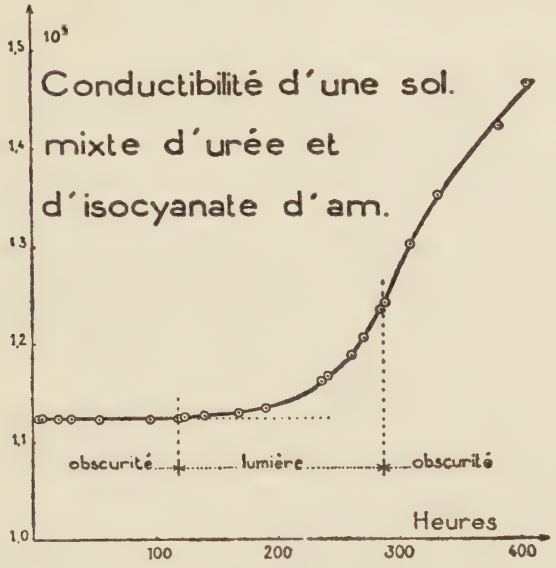


FIG. 26.

d'isomérisation de l'urée, et dans ces conditions il n'est pas nécessaire de

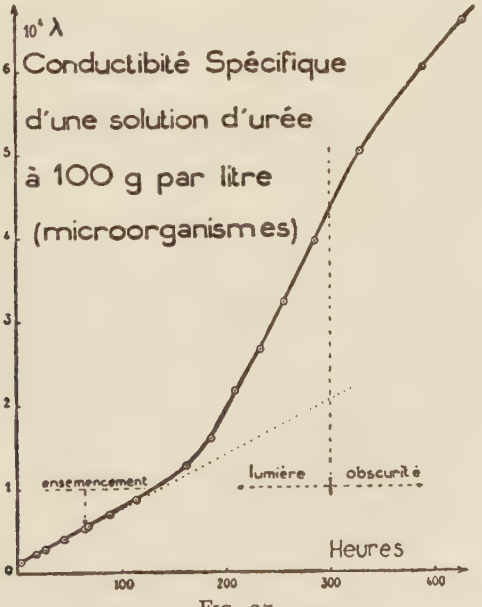


FIG. 27.

prendre des précautions spéciales, en vue d'éviter une contamination.

Étude de la réaction à partir de l'urée.

Pour déterminer le processus de la réaction on est conduit à rechercher l'ordre de la transformation et à identifier les produits formés au cours de cette décomposition.

Par addition de NO_3Ag (1 mol-g/l) à une solution d'urée à 100 g par litre, préparée depuis plus de 50 heures, on obtient un précipité cristallin blanc qui brunit à l'air. Ce précipité est constitué par de l'isocyanate d'argent qu'on peut identifier de diverses façons :

— Avec le mélange finement broyé acétate de cobalt-chlorure de potassium, le précipité humide donne une coloration bleue caractéristique des cyanates (Fosse [49]).

— On ajoute à 1 mg de précipité du ClK et quelques cm^3 d'eau. Après filtration, l'addition de SO_4Cu en solution très diluée et de picoline conduit à une coloration bleue qui passe dans le chloroforme (réaction spécifique), (Ripan [50]).

— Le diagramme de diffraction aux rayons x du précipité finement pulvérisé est identique à celui que donne OCNAg obtenu par addition de nitrate d'argent à une solution aqueuse de OCNNa (1).

Pour les mesures effectuées à l'obscurité il n'a jamais été possible de mettre en évidence un autre produit de la réaction quelle que soit la durée de l'expérience.

La réaction de transformation de l'urée en solution s'identifie donc avec la réaction monomoléculaire d'isomérisation de l'urée en isocyanate d'ammonium.

Résultats expérimentaux et leur exploitation.

Le calcul est effectué lorsque la concentration de l'urée est élevée et la durée de la mesure relativement petite; on peut alors négliger les ions formés au cours de la décomposition, vis-à-vis de l'urée.

Appelons x la quantité d'urée décomposée au bout du temps t, $\lambda^{(t)}$ la conductibilité spécifique de la solution à cet instant, la vitesse de la réaction est donnée par :

$$\text{III-3} \qquad \frac{dx}{dt} = K_1(u - x).$$

(1) Observation effectué au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences d'Alger (Professeur M. L. Royer).

(K_1 constante de vitesse de la réaction) et comme $x \ll u$

III-4 $$x = K_1 ut$$

c'est-à-dire

III-5 $$\lambda^{(t)} = \lambda_{ou} + 10^{-3}\Lambda_{xu}x = \lambda_{ou} + 10^{-3}K_1 ut\Lambda_{xu}.$$

(Λ_{xu} représente la conductibilité équivalente de l'isocyanate dans une solution de concentrations x et u).

La concentration x de l'isocyanate dans la solution reste toujours très petite. Dans ces conditions l'étude du chapitre précédent relative à l'influence de l'urée sur la conductibilité électrique des électrolytes, nous donne la possibilité de calculer la conductilibité :

$$\Lambda_{xu} \neq \Lambda_{ou} = \frac{\Lambda_{oo}}{\eta_r(ou)}$$

on arrive finalement à la relation :

III-6 $$\lambda^{(t)} = \lambda_{ou} + 10^{-3}\frac{\Lambda_{oo}}{\eta_r(ou)}K_1 ut.$$

La formule III-6 permet de calculer la constante de vitesse K_1. Elle montre en outre que la conductibilité spécifique varie linéairement en fonction du temps. Cependant l'accord entre le calcul et l'expérience n'est pas parfait. Si on évalue la quantité :

$$\theta = 10^{-3}\frac{\lambda^{(t)} - \lambda^{(0)}}{t} \cdot \frac{\eta_r(ou)}{u}$$

et si on étudie sa variation en fonction de la concentration de l'urée (figure 28), on constate que le calcul conduit à une droite horizontale (schéma *a*), l'expérience donne des valeurs de θ qui augmentent légèrement avec la concentration de l'urée.

Ce résultat peut être rapproché de ceux de Straup et Cohn [51] : L'urée augmente les vitesses de réaction, qu'il s'agisse de réactions entre molécules, ou entre ions et molécules.

D'autres processus réactionnels, tels que :

$$OC(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow NH_2COO^- + NH_4^+ \quad \text{(schéma } b\text{)}$$
$$OC(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow CO_3^{--} + 2NH_4^+ \quad \text{(schéma } c\text{)}.$$

conduiraient à des écarts beaucoup plus marqués avec l'expérience, comme l'indique la figure.

La réaction de transformation est donc une réaction monomoléculaire d'isomérisation en isocyanate d'ammonium.

Les valeurs numériques sont rassemblées dans le tableau 13.

Elles correspondent à des déterminations pour une solution d'urée dans l'eau, à la température de 25°. Les courbes relatives aux schémas théoriques ont été tracées, sur la figure 28, en adoptant pour θ la

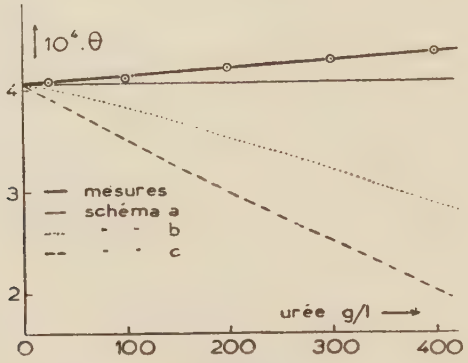


FIG. 28.

valeur 4,06 10^{-4} lorsque $u = 0$. Ce nombre est obtenu par extrapolation de la courbe expérimentale jusqu'à l'origine des abscisses.

TABLEAU 13.

Valeurs de $\theta \times 10^4$ *à* 25°.

Urée g/l		0	25	100	200	300	400
η_r (ou)		1,0000	1,0170	1,0769	1,1782	1,3126	1,4875
masse spécifique (d'ap. Wymann)		0,9971	1,004	1,023	1,049	1,074	1,098
urée mol-g/l (u)		0	0,417	1,666	3,333	5,000	6,666
$10^4\theta$	mesuré	4,06	4,087	4,116	4,213	4,279	4,346
	schéma *a*	4,06		4,06	4,06	4,06	4,06
	schéma *b*	4,06		3,79	3,49	3,22	2,87
	schéma *c*	4,06		3,46	2,96	2,52	2,00

Constante de vitesse de la réaction :

La formule III-6 donne la pente de la droite exprimant la variation de la conductibilité en fonction du temps :

$$\frac{d\lambda}{dt} = 10^{-3} \frac{\Lambda_\infty}{\eta(ou)} K_1 u.$$

La pente $\frac{d\lambda}{dt}$ est mesurée sur les courbes expérimentales, $\eta_r(ou)$

est déterminé par des mesures viscosimétriques, la conductibilité équivalente de l'isocyanate d'ammonium est connue.

A 0° $l_{OCN} = 30$ (52); $l_{NH_4} = 39$ (54) et $\Lambda_\infty = 69$
A 18° $l_{OCN} = 53{,}4$ (53); $l_{NH_4} = 64{,}0$ et $\Lambda_\infty = 117{,}8$
A 25° $l_{OCN} = 63{,}2$ (53); $l_{NH_4} = 73{,}5$ (55) et $\Lambda_\infty = 136{,}7$
A 30° $\Lambda_\infty = 154$ (le coefficient de température de l_{OCN} entre 18 et 25° est 0,0247).

La formule précédente permet donc le calcul de la valeur numérique de la constante de vitesse K_I.

Les résultats aux diverses températures étudiées, sont portés dans les tableaux 14 et 15.

TABLEAU 14.

Valeurs du quotient $\frac{K_I}{\eta_r(ou)}$.

Température 0°. Unité de temps : l'heure.

Urée g/l	0	100	200	300	400
$10^8 \frac{K_I}{\eta_r(ou)}$	6,53	6,02	5,35	4,96	7,86

TABLEAU 15.

Constante de vitesse $10^6 K_I$.

Unité de temps : l'heure.

Urée g/l	0	25	50	100	200	300	400
Température 18°.....	0,795			0,796	0,784	0,829	0,851
— 25°.....	3,0	2,99		3,01	3,08	3,13	3,18
— 30°.....	7,1		6,98	7,44	8,51	8,20	8,15

Influence de l'addition d'électrolyte.

Quand on ajoute un électrolyte à la solution, la mobilité des ions OCN^- et NH_4^+ doit être modifiée, pour tenir compte de l'augmentation de la force ionique du milieu.

Dans cette étude la concentration x de l'isocyanate est toujours très petite vis-à-vis de celle de l'électrolyte introduit (c). On peut adopter, pour la conductibilité équivalente de $OCNNH_4$, la valeur

Λ_{cu} c'est-à-dire celle qu'elle aurait si la concentration de l'isocyanate était c.

K_1 s'exprime donc ici par la formule :

III-7 $$K_1 = 10^3 \quad \frac{1}{u\Lambda_{cu}} \quad \frac{d\lambda}{dt}.$$

Où Λ_{cu} ne peut être mesurée directement en raison de la grande instabilité de $OCNNH_4$ dans les solutions. Cette grandeur peut être calculée, grâce à la remarque suivante :

La formule de Debye-Onsager est applicable aux solutions d'urée, comme nous l'avons vu au chapitre précédent. Cette formule permet de calculer la pente limite de la courbe de conductibilité lorsque la concentration de l'électrolyte varie. A condition que cette concentration soit suffisamment petite, on peut confondre la courbe donnant la variation de Λ en fonction de $\sqrt{c}$ avec sa tangente à l'origine. L'expression de Λ_{cu} est alors donnée par la formule II-6 qui peut encore se mettre sous la forme :

III-8 $$\Lambda_{cu} = \Lambda_{ou}\left[1 - \left(a + \frac{b}{\Lambda_{ou}}\right)\sqrt{2c}\right].$$

La quantité $\zeta = a + \frac{b}{\Lambda_{ou}}$ peut être calculée pour les diverses solutions étudiées (tableau 16). Les valeurs de la viscosité de l'eau, nécessaires au calcul de ζ sont extraites du traité de Chimie Générale de Pascal (56).

TABLEAU 16.

Valeur de la quantité $\zeta = a + \frac{b}{\Lambda_{ou}}$ *à* 18, *à* 25 *et à* 30°.

u g/l	0	100	200	250	300	400
ζ_{18}.....	0,4625	0,4414	0,4233		0,4099	0,3988
ζ_{25}.....	0,4704	0,4494	0,4310	0,4235	0,4163	0,4053
ζ_{30}.....	0,4715	0,4492	0,4311		0,4165	0,4053

En remplaçant dans III-7 Λ_{cu} par son expression tirée de III-8 on détermine K_1 dans le cas d'une solution mixte d'urée et d'électrolyte.

Les mesures ont été effectuées avec les corps suivants : OCNNa, $ClNH_4$, NO_3Na, ClH, NaOH, NO_3Ag et Cl_2Ba. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau 17 et dans la figure 29.

TABLEAU 17.

Constante de vitesse K_1.

Température	Urée g/l	Electrolyte ajouté mol-g/l		K_1
18°	0	0		$7{,}95\ 10^{-7}$
	100	0		7,96 —
	100	ClK	$c = 1{,}345\ 10^{-2}$	7,73 —
	200	0		7,84 —
	200	ClK	$c = 1{,}345\ 10^{-2}$	8,32 —
	300	0		8,29 —
	300	ClK	$c = 1{,}345\ 10^{-2}$	8,28 —
	400	0		8,51 —
	400	ClK	$c = 1{,}345\ 10^{-2}$	8,70 —
25°	0	0		$3{,}0\ 10^{-6}$
	25	0		2,99 —
	100	0		3,01 —
	—	ClK	$c = 3{,}583\ 10^{-3}$	2,89 —
	—	ClK	$c = 1{,}787\ 10^{-3}$	3,49 —
	—	OCNNa	3,088 —	3,07 —
	—	$ClNH_4$	9,348 —	2,67 —
	—	Cl_2Ba	4,094 —	2,88 —
	200	0		3,08 —
	—	ClK	$c = 8{,}942\ 10^{-3}$	2,97 —
	—	ClK	$c = 1{,}787$ —	3,40 —
	—	$ClNH_4$	1,831 —	2,86 —
	—	Cl_2Ba	4,094 —	2,90 —
	300	0		3,13 —
	—	ClK	$c = 3{,}583\ 10^{-3}$	3,21 —
	—	ClK	$c = 1{,}787$ —	3,41 —
	—	Cl_2Ba	$4{,}094\ 10^{-2}$	2,89 —
	—	Cl_2Ba	$4{,}094\ 10^{-3}$	2,93 —
	400	0		3,18 —
	—	ClK	$c = 8{,}942\ 10^{-3}$	3,18 —
	—	ClK	$c = 3{,}583$ —	3,33 —
	—	OCNNa	3,088 —	3,63 —
	400	$ClNH_4$	$9{,}348\ 10^{-3}$	$3{,}03\ 10^{-6}$
	—	$ClNH_4$	1,831 —	3,05 —
	—	Cl_2Ba	4,094 —	2,97 —
30°	0	0		$7{,}1\ 10^{-6}$
	50	0		6,98 —
	100	0		7,44 —
	100	BrK	$c = 4{,}36\ 10^{-3}$	7,81 —
	200	0		8,51 —
	200	BrK	$c = 4{,}36\ 10^{-3}$	7,93 —
	300	0		8,20 —
	300	BrK	$c = 4{,}36\ 10^{-3}$	7,84 —
	400	0		8,15 —
	400	BrK	$c = 4{,}36$ —	7,99 —

Pour la plupart des sels étudiés l'addition d'une petite quantité d'électrolyte n'a aucune influence sur la vitesse de la transformation de l'urée en isocyanate, c'est le cas de NO_3Na, ClK, BrK, Cl_2Ba, $ClNH_4$ et OCNNa.

Certains électrolytes conduisent à des anomalies, en ce qui concerne la valeur de K_1 :

— ClH donne des valeurs anormales en grandeur et en signe (courbes de conductibilité de pente négative).

— NO_3Ag conduit à des valeurs de K_1 beaucoup trop petites dès que la concentration de l'urée dans la solution devient importante.

— Avec NaOH, il n'a même pas été possible de calculer une constante de vitesse.

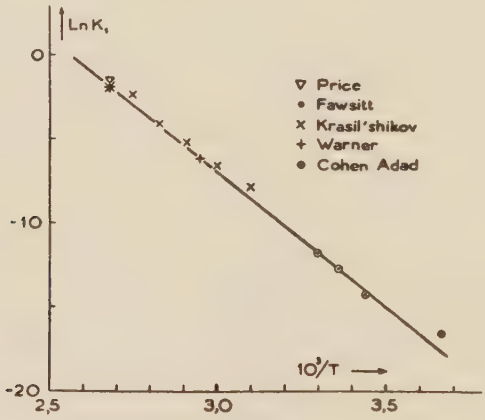


Fig. 29.

L'étude de ces anomalies fera l'objet d'un chapitre ultérieur.

La conductibilité équivalente de $OCNNH_4$ dans les solutions a été calculée, comme nous l'avons vu, par la formule d'Onsager en confondant la courbe avec sa tangente, dans le domaine des concentrations c utilisées. Cette approximation n'est justifiée que pour des valeurs de c inférieures ou égales à 10^{-2} mol-g par litre (figure 22), c'est le cas de la plupart des solutions étudiées.

Influence de la température.

Il est intéressant de voir comment ces mesures effectuées aux environs de la température ordinaire, se raccordent avec celles réalisées par différents chercheurs, au dessus de 50°.

Les résultats sont réunis dans le tableau 18.

TABLEAU 18.

Variation de K_1 *avec la température.*

Température	K_1	
0°	$6{,}53\ 10^{-8}$	COHEN-ADAD ($u = 0$)
18°	$7{,}95\ 10^{-7}$	—
25°	$3{,}0\ 10^{-6}$	—
30°	$7{,}1\ 10^{-6}$	—
50°	$3{,}48\ 10^{-4}$	KRASIL'SHIKOV ($u = 0{,}1$ mol-g/l).
60°	$1{,}32\ 10^{-3}$	—
66°	$1{,}89\ 10^{-3}$	WARNER
70°,2	$5{,}28\ 10^{-3}$	KRASIL'SHIKOV ($u = 0{,}1$ mol-g/l)
80°,5	$1{,}56\ 10^{-2}$	—
90°,6	$4{,}86\ 10^{-2}$	—
99°,2	$1{,}49\ 10^{-1}$	FAWSITT ($u = 0{,}25$ mol-g/l NaOH = 1 mol-g/l)
99°,2	$1{,}39\ 10^{-1}$	— 1/32 — ClH 1/16
99°,6	$1{,}38\ 10^{-1}$	KRASIL'SHIKOV ($u = 0{,}1$ mol-g/l)
100°	$1{,}84\ 10^{-1}$	PRICE ($u = 1/32$ mol-g/l — NO_3H = 1/16 mol-g/l
100°	$1{,}45\ 10^{-1}$	WARNER

Certaines valeurs de K_1 données dans la bibliographie, ont dû être recalculées, afin d'utiliser des notations homogènes. K_1 est exprimé ici par la formule :

III-9 $$K_1 = \frac{1}{t} \cdot Ln \frac{u}{u - x},$$

l'unité de temps = l'heure; valeurs limites obtenues par extrapolation, lorsque $u \to 0$). La figure 29 représente la variation de LnK_1 en fonction de $\frac{1}{T}$. Cette variation est sensiblement linéaire et la pente donne la chaleur d'activation de la réaction (la chaleur dégagée par le système est comptée positivement) :

$$Q = -32\ 100 \text{ cal.}$$

Krasil'Shikov a obtenu, pour la chaleur d'activation la valeur — 28 400 cal.

Les résultats du présent travail se raccordent avec ceux obtenus à la température plus élevée, plus particulièrement avec ceux de Warner. La valeur de K_1 indiquée pour 0° parait un peu erronée. Ceci peut résulter de difficultés expérimentales dans la détermination de la pente des courbes $\lambda_{cu}(t)$ à cette température.

Conclusions.

A température inférieure ou égale à 30 °C :

1) L'urée subit, en solution aqueuse une isomérisation en isocyanate d'ammonium. Cette transformation est du premier ordre.

2) La présence d'un électrolyte en petite quantité ne modifie pas la vitesse de transformation, à l'exception des cas suivants : NO_3Ag, ClH et NaOH.

3) La constante de vitesse de la transformation, est la même à la lumière ou à l'obscurité. Cependant, à la lumière, et pour des solutions non stériles, il peut se développer des colonies microbiennes ou des moisissures. En ce cas il se forme du carbonate d'ammonium.

4) La constante de vitesse augmente un peu avec la concentration de l'urée.

5) L'influence de la température est traduite par la valeur de la chaleur d'activation $Q = -32\,100$ cal.

CHAPITRE IV

RÉACTION INVERSE, ÉQUILIBRE URÉE ⇌ CYANATE

La décomposition spontanée de l'urée, dans les solutions aqueuses, est limitée par la réaction inverse

IV-1 $OCNNH_4 \rightarrow OC(NH_2)_2$.

L'étude de cette transformation a fait l'objet de nombreux travaux qui ont permis de préciser les points suivants :

1) La tranformation de l'isocyanate en urée est une réaction du second ordre.

2) En solution aqueuse N/10 la vitesse de la réaction est déjà appréciable à 25°.

3) A 100° on parvient assez rapidement à un équilibre.

Différentes interprétations ont été fournies pour expliquer ces résultats :

Selon certains auteurs, Walker [57-58] Ross [59] Warner et Stitt [60]. La réaction se produit, en solution aqueuse, entre les ions OCN^- et NH_4^+ :

IV-2 $OCN^- + NH_4^+ \rightarrow OC(NH_2)_2$.

Au contraire Chattaway [61], Werner [33-62], Moelvyn-Hugues [63] et tout récemment Jannelli (1950) [64], admettent que la réaction à lieu entre molécules neutres; Chattaway suppose l'existence d'une forme intermédiaire :

$$HN=C\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$$

et le schéma

$$H_4NN=C=O \rightleftharpoons HN=C=O+NH_3 \rightleftharpoons HN=C\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} \rightarrow H_2N-CO-NH_2.$$

Werner conteste ce point de vue et suppose que l'acide cyanique formé par décomposition du cyanate d'ammonium se trouve sous une forme énolique. La transformation du cyanate en urée se produisant en 3 phases :

1) $H_4N - O - C \equiv N \rightarrow OHCN + NH_3$.

2) Isomérisation de l'acide cyanique formé

$$N \equiv C - OH \rightleftharpoons O = C = N - H$$

3) Réaction de l'acide sous forme cétonique avec l'ammoniac pour donner de l'urée.

$$O = C = N - H + NH_3 \rightarrow HNC(O) - NH_3.$$

E.I. Walker [65] suggère la possibilité d'une forme intermédiaire.

Il n'est guère possible de se faire une idée précise de la transformation de l'isocyanate d'ammonium en urée par simple examen des données bibliographiques : Des études systématiques sur l'influence de la force ionique (Warner et Stitt) ou de la constante diélectrique du milieu (Warner et Warrick [66] Svirbely et Warner [67]) paraissent confirmer l'hypothèse d'une réaction entre ions, mais Janneli en 1950 affirme qu'une réaction entre molécules neutres semble être le processus le plus probable.

J'ai repris l'étude de la cinétique de la transformation du cyanate en urée et je me suis borné à calculer la constante de vitesse de la réaction dans le but de préciser, aux températures de 18 et 25° l'équilibre entre l'isocyanate d'ammonium et l'urée.

Méthode expérimentale.

La méthode est identique à celle employée précédemment : la conductibilité électrique de la solution étudiée est suivie en fonction du temps, et la pente de la courbe $\lambda(t)$ déterminée expérimentalement.

L'équilibre entre l'urée et l'isocyanate ne peut être obtenu qu'au bout d'un temps très long, que l'on parte d'urée ou bien d'isocyanate. Pour préciser les conditions de l'équilibre on est conduit à l'étude de l'évolution de solutions mixtes d'urée et d'isocyanate.

Considérons une telle solution; selon les proportions relatives de l'urée et de l'isocyanate, la réaction IV-1 se produit dans un sens ou dans l'autre. Dans l'un de ces deux cas, l'urée s'isomérise en isocyanate d'ammonium, la concentration des ions OCN^- et NH_4^+ augmente, ainsi que la conductibilité électrique λ de la solution.

Dans le second cas au contraire la solution s'enrichit en urée et la conductibilité diminue.

Pour calculer la variation de λ en fonction du temps, il faut tenir compte des 2 vitesses de réactions. Appelons :

u la concentration initiale de la solution en urée,
a — totale du cyanate,
b — totale de l'ammoniaque,
K_1 la constante de vitesse de la réaction dans le sens urée → cyanate,
K_2 la constante de vitesse de la réaction dans le sens cyanate → urée,
x la quantité d'urée disparue au bout du temps t.

Dans un intervalle de temps dt la quantité totale d'urée transformée est:

IV-3 $$dx = K_1(u - x)\,dt - K_2(a + x)\,(b + x)\,dt.$$

Cette équation différentielle donne la vitesse de transformation à l'instant t, Il est inutile de l'intégrer. Au début de la mesure, la vitesse de transformation est :

IV-4 $$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = K_1u - K_2ab.$$

Il est possible d'évaluer cette vitesse sur la courbe donnant la conductibilité spécifique de la solution en fonction du temps.

Prenons par exemple une solution aqueuse mixte d'urée et d'isocyanate d'ammonium contenant par litre 100 g d'urée et environ

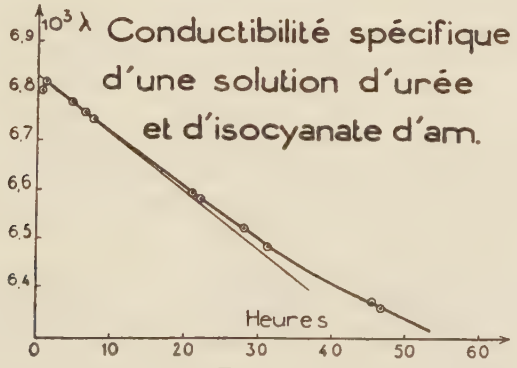


FIG. 30.

3,1 mol-g d'isocyanate (figure 30). Elle est préparée par addition de chlorure d'ammonium à la solution d'isocyanate de sodium. Elle

contient donc, outre les ions OCN^- et NH_4^+, les ions Cl^- et Na^+.

A un instant quelconque la conductibilité spécifique de la solution est exprimée par la relation

IV-5 $$\lambda_{\mu u} = \lambda_{ou} + 10^{-3}\left[l'_{Na}a + l'_{Cl}b + l'_{OCN}(a+x) + l'_{NH_4}(b+x)\right]$$

$\lambda_{\mu u}$ représente la conductibilité spécifique de la solution de force ionique μ, pour une concentration de l'urée égale à u; l'_i est la mobilité de l'ion i dans la solution mixte. En dérivant, par rapport au temps, l'expression précédente, on obtient à l'instant $t = 0$:

IV-6 $$\left(\frac{d\lambda_{\mu u}}{dt}\right)_0 = 10^{-3}\Lambda_{\mu u}(K_1 u - K_2 ab).$$

Pour déterminer K_2 il suffit de mesurer la pente à l'origine de la courbe $\lambda_{\mu u}(t)$; K_1 est connu et $\Lambda_{\mu u}$ peut se calculer en utilisant la formule III-8 dans laquelle il faut remplacer la concentration c par la force ionique μ du milieu.

Le calcul ci-dessus n'est valable que dans la mesure où a et b, dans la formule IV-6, peuvent être confondus avec les concentrations des ions cyanate et ammonium dans la solution.

TABLEAU 19.

Constante de vitesse K_2.

Température 25°.

Urée g/l	OCNNa mol-g/l a	$ClNH_4$ mol-g/l b	Force ionique	K_2
0			0	0,150
0	$1{,}531\ 10^{-2}$	$1{,}858\ 10^{-2}$	$2{,}889\ 10^{-2}$	0,105
100			0	0,170
—	$3{,}083\ 10^{-2}$	$3{,}361\ 10^{-2}$	$6{,}444\ 10^{-2}$	0,111
—	$7{,}584\ 10^{-3}$	$9{,}536\ 10^{-3}$	$1{,}712\ 10^{-2}$	0,116
200			0	0,181
—	$8{,}739\ 10^{-3}$	$9{,}327\ 10^{-3}$	$1{,}807\ 10^{-2}$	0,142
400			0	0,208
—	$1{,}255\ 10^{-2}$	$1{,}260\ 10^{-2}$	$2{,}515\ 10^{-2}$	0,159
—	$1{,}143\ 10^{-2}$	$1{,}260\ 10^{-2}$	$2{,}403\ 10^{-2}$	0,161
—	$8{,}843\ 10^{-3}$	$1{,}260\ 10^{-2}$	$2{,}145\ 10^{-2}$	0,166

A 18°, les constantes d'ionisation de l'acide isocyanique et de l'ammoniaque sont respectivement égales à $k_a = 1{,}2\ 10^{-4}$ (Nau-

mann [52]) et $k_b^1 = 1{,}71\ 10^{-5}$ (Kanolt [54]). Dans les conditions expérimentales l'hydrolyse est inférieure à 1 %; les concentrations (OCNH) et (NH_4OH) sont par suite négligeables vis-à-vis de (OCN^-) et (NH_4^+).

TABLEAU 20.

Constante de vitesse K_2.

Température 18°.

Urée g/l	OCNNa mol-g/l	$ClNH_4$ mol-g/l	Force ionique	K_2
0	0		0	$6{,}60\ 10^{-2}$
0	$3{,}742\ 10^{-3}$	$3{,}731\ 10^{-3}$	$7{,}473\ 10^{-3}$	$4{,}58\ 10^{-2}$
0	$7{,}225\ 10^{-3}$	$7{,}297\ 10^{-3}$	$1{,}452\ 10^{-2}$	$5{,}03\ 10^{-2}$
0	$9{,}692\ 10^{-3}$	$9{,}712\ 10^{-3}$	$1{,}940\ 10^{-2}$	$4{,}53\ 10^{-2}$
0	$9{,}637\ 10^{-3}$	$9{,}794\ 10^{-3}$	$1{,}943\ 10^{-2}$	$4{,}57\ 10^{-2}$
0	$1{,}443\ 10^{-2}$	$1{,}404\ 10^{-2}$	$2{,}847\ 10^{-2}$	$4{,}46\ 10^{-2}$
0	$1{,}869\ 10^{-2}$	$1{,}895\ 10^{-2}$	$3{,}764\ 10^{-2}$	$4{,}57\ 10^{-2}$
0	$1{,}872\ 10^{-2}$	$1{,}895\ 10^{-2}$	$3{,}767\ 10^{-2}$	$4{,}50\ 10^{-2}$
0	$2{,}851\ 10^{-2}$	$2{,}802\ 10^{-2}$	$5{,}653\ 10^{-2}$	$4{,}09\ 10^{-2}$
0	$2{,}863\ 10^{-2}$	$2{,}802\ 10^{-2}$	$5{,}665\ 10^{-2}$	$4{,}08\ 10^{-2}$
0	$3{,}748\ 10^{-2}$	$3{,}759\ 10^{-2}$	$7{,}507\ 10^{-2}$	$4{,}03\ 10^{-2}$
100	0	0	0	$6{,}80\ 10^{-2}$
—	$9{,}692\ 10^{-3}$	$9{,}712\ 10^{-3}$	$1{,}940\ 10^{-2}$	$5{,}17\ 10^{-2}$
150	$7{,}015\ 10^{-3}$	$7{,}000\ 10^{-3}$	$1{,}401\ 10^{-2}$	$5{,}22\ 10^{-2}$
—	$9{,}703\ 10^{-3}$	$9{,}733\ 10^{-3}$	$1{,}944\ 10^{-2}$	$5{,}36\ 10^{-2}$
180	$7{,}015\ 10^{-3}$	$7{,}000\ 10^{-3}$	$1{,}400\ 10^{-3}$	$5{,}87\ 10^{-2}$
200	0	0	0	$6{,}75\ 10^{-2}$
—	$9{,}695\ 10^{-3}$	$9{,}751\ 10^{-3}$	$1{,}945\ 10^{-2}$	$5{,}23\ 10^{-2}$
210	$7{,}015\ 10^{-3}$	$7{,}000\ 10^{-3}$	$1{,}400\ 10^{-2}$	$5{,}87\ 10^{-2}$
250	$9{,}719\ 10^{-3}$	$9{,}729\ 10^{-3}$	$1{,}945\ 10^{-2}$	$5{,}83\ 10^{-2}$
290	$6{,}992\ 10^{-3}$	$6{,}981\ 10^{-3}$	$1{,}387\ 10^{-2}$	$5{,}87\ 10^{-2}$
300	0	0	0	$7{,}72\ 10^{-2}$
—	$9{,}703\ 10^{-3}$	$9{,}724\ 10^{-3}$	$1{,}943\ 10^{-2}$	$6{,}05\ 10^{-2}$
350	$9{,}703\ 10^{-3}$	$9{,}733\ 10^{-3}$	$1{,}943\ 10^{-2}$	$6{,}21\ 10^{-2}$
380	$9{,}724\ 10^{-3}$	$9{,}435\ 10^{-3}$	$1{,}944\ 10^{-2}$	$5{,}90\ 10^{-2}$
400	0	0	0	$8{,}12\ 10^{-2}$
—	$6{,}992\ 10^{-3}$	$6{,}981\ 10^{-3}$	$1{,}397\ 10^{-2}$	$6{,}57\ 10^{-2}$
—	$9{,}708\ 10^{-3}$	$9{,}733\ 10^{-3}$	$1{,}943\ 10^{-2}$	$6{,}53\ 10^{-2}$

Résultats.

La constante de vitesse K_2 a été déterminée à 18 et 25°, dans l'eau et dans les solutions aqueuses d'urée. Les valeurs numériques sont groupées dans les tableaux 19 et 20 (1).

(1) Dans un travail antérieur (35) la constante K_2 avait été déterminée en utilisant des valeurs $\Lambda_{\infty u}$ déterminées empiriquement. Les nombres étaient plus petits que ceux publiés ici.

La figure 31 montre les résultats obtenus lorsque la solution ne contient pas d'urée. La constante K_2 varie avec la force ionique du milieu. Pour les petites valeurs de μ les résultats obtenus sont peu précis en raison des difficultés que présente la détermination de la pente des courbes de conductibilité $\lambda_{\mu u}(t)$.

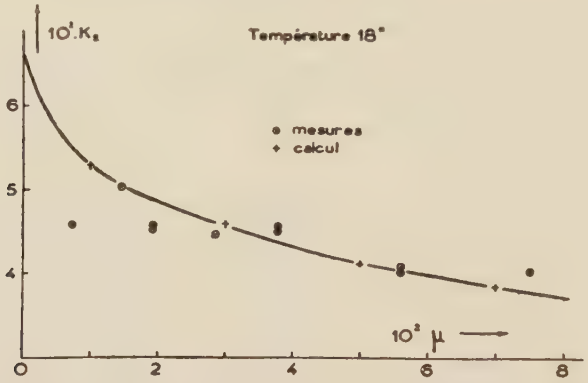


FIG. 31.

Le calcul de cette pente est encore plus difficile lorsqu'on se trouve en présence d'urée, surtout pour les mélanges dont la composition est voisine de celle de l'équilibre urée ⇌ cyanate. Les figures 32 et 33 présentent les résultats obtenus à 18 et 25°. Pour une valeur constante de la force ionique, K_2 augmente avec la concentration de l'urée dans la solution.

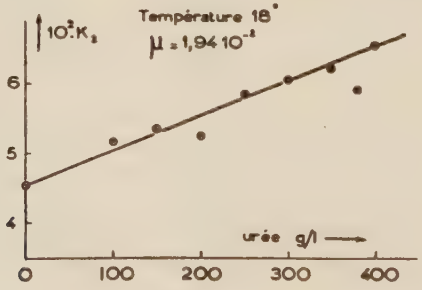


FIG. 32.

Pour rendre compte de l'influence de la force ionique on peut exprimer la vitesse de la réaction de transformation du cyanate en urée, suivant la théorie de Bronsted et Christiansen (Bronsted [68] La Mer [69]) par l'expression :

IV-7 $$\frac{dx}{dt} = K_2 . (OCN^-)(NH_4^+)\frac{f_{NH_4} f_{OCN}}{f_x}$$

où f_x représente le coefficient d'activité du « complexe activé ». f_{NH_4} et f_{OCN} se calculent au moyen de la formule de Debye et Huckel relative à des solutions de force ionique supérieure à 10^{-2} :

IV-8 $$-\log_{10} f = Az^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + B\rho\sqrt{\mu}}$$

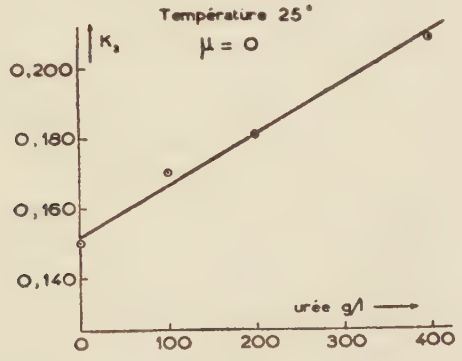


FIG. 33.

ρ représente le rayon de l'ion considéré et z sa valence. A et B sont des coefficients dépendant de la température T et de la constante diélectrique du milieu D :

$$A = \frac{\varepsilon^3\sqrt{2\pi}}{2{,}303\,(DkT)^{3/2}} \qquad \text{et} \qquad B = \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT}}$$

ε est la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann. Le rayon des ions NH_4^+ donné dans la bibliographie est 1,24 et celui de OCN^- 1,42 Å [70], Yatsimirskii [71] indique pour OCN^- 1,59 Å. Le « complexe activé » ne porte pas de charge et son facteur d'activité peut être pris égal à 1.

— Dans l'eau, les valeurs respectives de A et B sont approximativement 0,50 et $0{,}327 \cdot 10^8$ à 18 et 25°. En adoptant pour rayon moyen des ions la valeur 1,4 Å le produit $-\log f_{OCN} f_{NH_4}$ est égal à $\frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0{,}46\sqrt{\mu}}$. On peut alors calculer la valeur limite de K_2 lorsque la force ionique tend vers zéro : $k_2 = 0{,}068$ (valeur moyenne) à 18° et 0,150 à 25°.

— Lorsqu'on se trouve en présence d'urée, le même calcul peut être effectué, mais en tenant compte, dans l'évaluation de A et B, de la modification de la constante diélectrique du milieu. Les tableaux

19 et 20 donnent les valeurs de K_2 calculées pour une force ionique nulle.

Pour une teneur fixée en urée, la constante de vitesse diminue lorsque la force ionique de milieu augmente. La formule IV-7 qui traduit la théorie de Bronsted et Christiansen permet de rendre compte du sens et de l'ordre de grandeur de cette influence de la force ionique sur la constante de vitesse K_2. Une comparaison précise entre l'expérience et la théorie nécessiterait la mesure de K_2 pour de très petites valeurs de μ, ce qui ne permet pas la méthode utilisée. On le voit sur la figure 31 où sont portés, à côtè des résultats expérimentaux, les valeurs calculées au moyen de la formule IV-7.

Pour une force ionique constante, la vitesse de la réaction augmente avec la concentration de l'urée. On retrouve ici un résultat analogue à celui signalé à propos de la transformation de l'urée en cyanate. De façon générale l'addition d'urée augmente les vitesses de réaction, qu'il s'agisse d'une transformation monomoléculaire (urée → cyanate) ou de molécularité plus élevée (cyanate → urée).

La figure 33 donne la variation de K_2, calculée à 25° pour une force ionique nulle, en fonction de la concentration de l'urée.

Iufluence de la température.

La variation de LnK_2, en fonction de $1/T$ est sensiblement linéaire, entre 18 et 70°. On le voit sur la figure 34 où sont groupés, avec

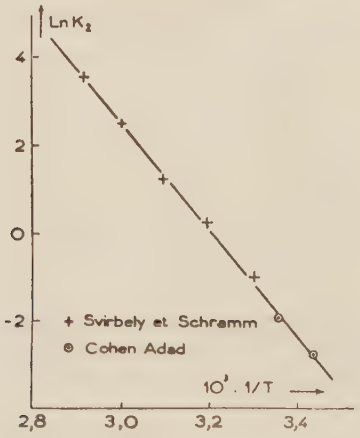


Fig. 34.

mes résultats (18 et 25°) ceux obtenus à température supérieure à 30°

par Svirbely et Schramm [72] et calculés pour une force ionique nulle. Le tableau 21 donne à diverses températures les valeurs numériques de la constante de vitesse (pour $\mu = 0$).

TABLEAU 21.

Constante de vitesse de la réaction $OCNNH_4 \rightleftharpoons OC(NH_2)_2$.

(Unité de temps = l'heure. — Valeurs calculées pour $\mu = 0$.)

Température (°C)	K_2
18°	0,066 (1)
25°	0,150
30°	0,3750
40°	1,302
50°	3,480
60°	12,30
70°	35,04

(1) Valeur moyenne.
Les résultats à 30° et au-dessus sont dûs à SVIRBELY et SCHRAMM.

La pente de la courbe $\mathrm{Ln}K_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ donne la chaleur d'activation de la transformation du cyanate en urée. Pour une force ionique nulle, dans l'eau pure, on obtient :

$$Q = -24\,500 \text{ cal.}$$

Svirbely et Schramm indiquent, dans les mêmes conditions, — 23 580 cal. Équilibre Urée $\rightleftharpoons$ cyanate d'ammonium.

La constante de l'équilibre peut se déduire simplement des résultats précédents :

$$\frac{(OCN^-)\,(NH_4^+) f_{OCN} f_{NH_4}}{u f_u} = k.$$

La constante k s'exprime, en fonction de K_1 et K_2 par la relation :

$$k = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{f_{OCN} f_{NH_4}}{f_u},$$

$\frac{K_2}{f_{OCN} f_{NH_4}}$ représente la constante de vitesse de la transformation cyanate $\rightarrow$ urée pour une force ionique nulle.

L'équilibre peut également être obtenu directement de façon simple :

Préparons une solution aqueuse d'urée et d'isocyanate d'ammonium.

Soit m la valeur du quotient $\frac{(OCN^-)\,(NH_4^+)\,f_{OCN}f_{HN_3}}{uf_u}$ pour cette solution.

Si $m > k$ de l'isocyanate d'ammonium se transforme en urée, la conductibilité électrique de la solution diminue et $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_0 < 0$.

Si $m < k$ la conductibilité électrique augmente et $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_0 > 0$.

Représentons la variation de $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_0$ en fonction de la concentration de l'urée, pour des solutions de force ionique constante (figure 35).

L'équilibre correspond sur la courbe, aux mélanges pour lesquels $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_0 = 0$.

Les valeurs de la constante d'équilibre k obtenues à 18 et 25° par l'une et l'autre de ces deux méthodes, sont indiquées dans le tableau 22.

TABLEAU 22.

Constante d'équilibre $k = \frac{(OCN)\,(NH_4)\,f_{OCN}f_{NH_3}}{(u)\,f_u}$.

Temp.	Urée g/l	(OCN) mol-g/l	(NH_4) mol-g/l	K	Méthode de mesure
18°	0	0	0	$1{,}20\ 10^{-5}$	Extrapolation
	100	0	0	$1{,}17\ 10^{-5}$	Étude de la vitesse de réaction
	200	0	0	$1{,}16\ 10^{-5}$	Vitesse de réaction
	225	$7{,}00\ 10^{-3}$	$7{,}00\ 10^{-3}$	$1{,}18\ 10^{-5}$	Équilibre
	300	0	0	$1{,}07\ 10^{-5}$	Vitesse de réaction
	400	0	0	$1{,}05\ 10^{-5}$	Vitesse de réaction
	435	$9{,}72\ 10^{-3}$	$9{,}72\ 10^{-3}$	$1{,}19\ 10^{-5}$	Équilibre
25°	0	0	0	$2{,}00\ 10^{-5}$	Extrapolation
	50	$4{,}754\ 10^{-3}$	$4{,}729\ 10^{-3}$	$3{,}25\ 10^{-5}$	Équilibre
	100	0	0	$1{,}76\ 10^{-5}$	Vitesse de réaction
	100	$3{,}731\ 10^{-3}$	$1{,}101\ 10^{-2}$	$2{,}03\ 10^{-5}$	Équilibre
	200	0	0	$1{,}66\ 10^{-5}$	Vitesse de réaction
	400	0	0	$1{,}53\ 10^{-5}$	Vitesse de réaction

Les chaleurs d'activation de la réaction d'isomérisation de l'urée en cyanate et de la transformation inverse ont été évaluées plus haut.

La chaleur de la réaction : $OC(NH_2)_2 \rightleftharpoons OCNNH_4$ peut s'en déduire, c'est la différence des chaleurs d'activation précédentes.

$$Q_R = -32\,100 + 24\,500 = -7\,600 \text{ cal.}$$

La chaleur de la réaction est petite — la constante d'équilibre varie

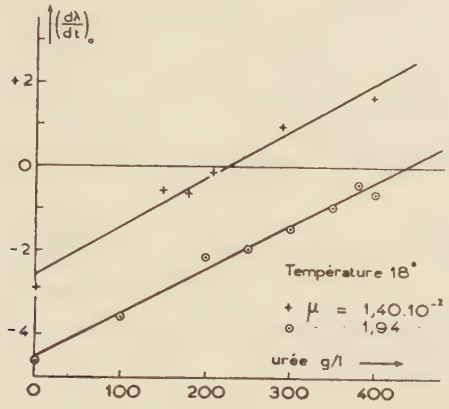


FIG. 35.

peu avec la température. Une élévation de température déplace l'équilibre dans le sens Urée → cyanate d'ammonium.

Conclusions.

L'étude du chapitre IV permet de tirer les conclusions suivantes :

— En solution aqueuse l'isocyanate d'ammonium se transforme en urée. Cette transformation correspond à une réaction du second ordre dont la constante de vitesse, K_2, a été calculée à 18 et 25°.

— K_2 varie avec la force ionique du milieu, la concentration de l'urée dans la solution ou la température, dont l'influence est traduite par la chaleur d'activation égale à — 24 500 cal.

— L'équilibre $OC(NH_2)_2 \rightleftharpoons OCNNH_4$, a été étudié et la constante d'équilibre déterminée à 18 et 25°, ainsi que la chaleur de réaction : — 7 600 cal.

CHAPITRE V

ANOMALIE DE CONDUCTIBILITÉ DES IONS Ag^+.

En présence d'ions Ag^+, la solution d'urée présente les anomalies suivantes :

1° La règle de Walden n'est pas applicable : le produit $\Lambda_{cu}\eta_r$ (*ou*) diminue quand la concentration de l'urée augmente (fig. 36).

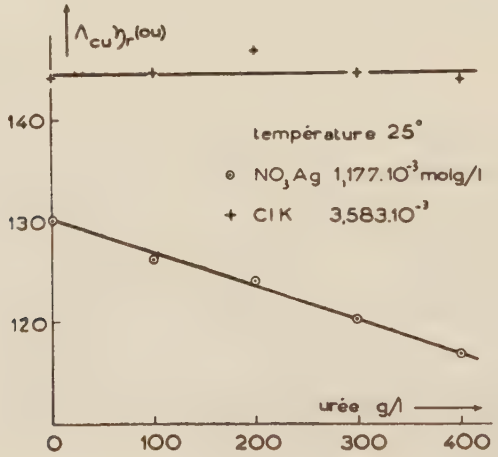


Fig. 36.

2° La vitesse d'isomérisation calculée est plus petite que dans l'eau pure (fig. 37). La variation de la conductibilité spécifique λ en fonction du temps n'est plus linéaire et la détermination de la constante de vitesse K_1 n'est possible que dans des cas particuliers.

La première anomalie peut s'expliquer par une diminution du nombre total des ions ou bien de leur mobilité. Dans l'une ou l'autre de ces hypothèses cette diminution peut résulter d'une combinaison de l'urée avec l'un des ions introduits. L'ion NO_3^- ne donne

jamais d'anomalie de conductibilité, il faut donc penser à une réaction entre l'urée et les ions Ag^+. Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable que l'on connaît des sels cristallisés de formules : $CO(NH_2)_2$, NO_3Ag et $CO(NH_2)_2$, $2NO_3Ag$ (73).

La seconde anomalie (constante de vitesse d'isomérisation) ne s'explique pas dans l'hypothèse d'une combinaison urée, ion Ag^+.

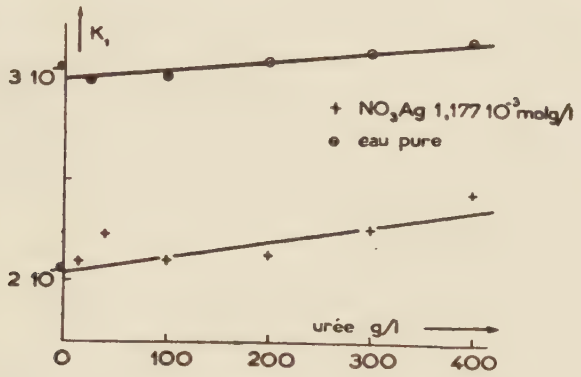


FIG. 37.

En effet, dans les solutions étudiées la concentration de l'urée est environ cent fois plus grande que celle de Ag^+. Dans ces conditions la présence d'ions Ag^+ ne risque pas de modifier sensiblement la teneur en urée de la solution; la constante de vitesse devrait être approximativement indépendante de la concentration de Ag^+. La figure 37 montre qu'il n'en est pas ainsi.

L'anomalie constatée pour la vitesse d'isomérisation n'est qu'apparente : La constante K_1 n'est pas altérée par la présence d'ions Ag^+, mais ces ions réagissent sur les ions OCN^- produits au cours de l'isomérisation de l'urée, et donnent un ion complexe partiellement dissocié; cette réaction a pour effet de diminuer le nombre des ions présents dans la solution et par conséquent la conductibilité.

Les solutions d'urée évoluent constamment au cours du temps. Il est commode d'étudier les propriétés du complexe supposé, argent-cyanate, dans des solutions qui ne contiennent pas d'urée. Une étude de la solubilité du cyanate d'argent dans l'eau apporte facilement la preuve de l'existence de ce complexe. Elle permet d'établir sa formule : $[(OCN)_2Ag]^-$ et de calculer sa constante de dissociation ainsi que son produit de solubilité.

Étude de l'ion complexe argent-cyanate (74).

Cette étude a été effectuée à la température 30 °C. L'isocyanate d'argent est peu soluble dans l'eau. Le produit de solubilité évalué à l'aide des activités s'exprime par :

$$\text{V-1} \qquad S' = (OCN^-)f_-(Ag^+)f_+ = (1-\alpha)\alpha\mu^2 f_\pm^2$$

en appelant μ la concentration totale des ions et α la fraction moléculaire de Ag^+ dans la solution. μ s'identifie avec la force ionique du milieu; f_+ et f_- représentent les facteurs d'activité des ions Ag^+ et OCN^-. Les solutions étudiées sont toutes de concentration totale inférieure à 10^{-2} et on peut attribuer aux facteurs f_+ et f_- une valeur commune déduite de la théorie de Debye et Huckel : $f_\pm$ avec $-\log f_\pm = 0{,}51\sqrt{\mu}$.

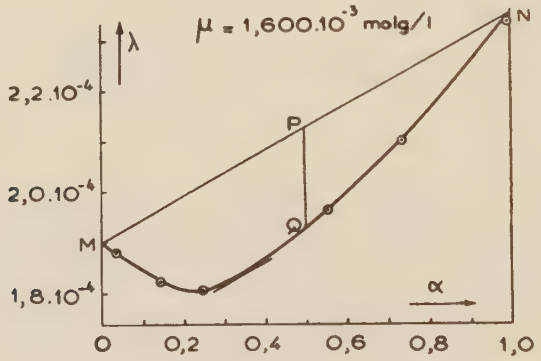


Fig. 38.

Lorsque les proportions relatives de OCN^- et Ag^+ varient, le produit de solubilité calculé S' n'est pas constant, il présente un minimum pour une valeur de α voisine de 0,5, ce qui traduit bien l'existence d'une combinaison.

Admettons pour formule de l'ion complexe: $[(OCN)]_x Ag_y^{(x-y)}$, la méthode des variations continues (JOB 75-76) permet de déterminer les valeurs de x et y: Étudions la variation de la conductibilité spécifique λ d'une solution mixte de cyanate de sodium et de nitrate d'argent dans l'eau (solution non saturée en cyanate d'argent) lorsque la fraction moléculaire α de Ag^+ varie, la force ionique du milieu restant constante. La courbe expérimentale (fig. 38) présente un minimum.

S'il n'y avait pas combinaison la conductibilité varierait linéairement de M en N quand α varie de zéro à un. Le segment PQ représente l'écart à l'additivité; il est maximum lorsque $\alpha = \frac{y}{x+y}$ (JOB). Ce maximum est obtenu pour $\alpha = 0{,}33$ d'où on déduit : $x = 2$, $y = 1$ et la formule du complexe $[Ag(OCN)_2]^-$.

Constante de dissociation et produit de solubilité.

L'étude précédente ne permet pas de préciser si le précipité obtenu lorsque la solubilité est satisfaite, est constitué par le sel d'argent de l'isocyanate : OCNAg ou par l'autocomplexe : $[(OCN)_2Ag]Ag$; mais on peut admettre sans inconvénient, dans la suite des calculs, qu'il s'agit du sel complexe dont le produit de solubilité S, évalué à l'aide des activités, s'exprime par :

V-2 $$S = \left([(OCN)_2Ag]^-\right)(Ag^+)f_\pm^2.$$

Les produits de solubilité S et S′ sont en effet liés par la relation $S' = \sqrt{kS}$ (k est la constante de dissociation du complexe).

Lorsque la solution est juste saturée en cyanate d'argent, les concentrations des différents ions sont liées par les relations :

V-3 $$\begin{cases} \dfrac{(OCN^-)^2(Ag^+)}{(c)} f_\pm^2 = k \\ (OCN^-) + 2(c) = (1-\alpha)\mu \\ (Ag^+) + (c) = \alpha\mu \\ (c)(Ag^+)f_\pm^2 = S \end{cases}$$

où (c) symbolise la concentration de l'ion complexe. L'élimination de (OCN^-), (Ag^+) et (c) conduit à :

V-4 $$(1-\alpha)\mu^2\left[\alpha\left(2+\sqrt{\frac{k}{S}}\right)-(1-\alpha)\right]f_\pm^2 = \left(2+\sqrt{\frac{k}{S}}\right)^2 S$$

ou encore :

V-4 *bis* $$\mu = \frac{A}{\sqrt{(1-\alpha)[\alpha - B(1-\alpha)]f_\pm}}$$

en posant :

$$A^2 = \left(2+\sqrt{\frac{k}{S}}\right)S \qquad \text{et} \qquad B = \frac{1}{2+\sqrt{\frac{k}{S}}}.$$

La formule V-4 *bis* exprime la variation de μ en fonction de α

lorsque le produit de solubilité est satisfait; elle dépend de deux paramètres A et B qu'il est possible de déterminer pour que la courbe théorique $\mu = f(\alpha)$ coïncide avec la courbe déterminée expérimentalement (fig. 39).

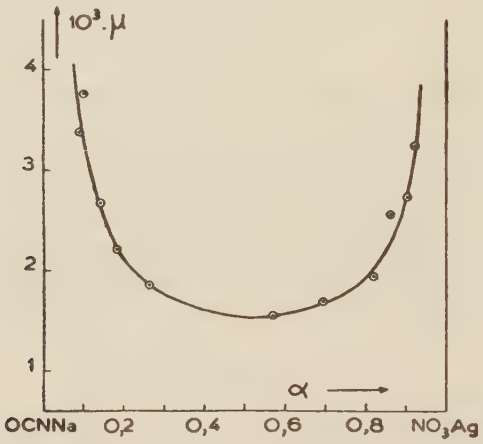


Fig. 39.

Le tableau 23 et la figure 39 présentent les résultats expérimentaux.

Tableau 23.

Solubilité du cyanate d'argent (température 30°).

α	$10^3 . \mu$
0,0885	3,380
0,0978	3,763
0,1405	2,669
0,1800	2,211
0,2611	1,854
0,5692	1,550
0,6937	1,697
0,8195	1,589
0,864	2,550
0,906	2,476
0,924	3,240

Les valeurs obtenues pour A et B permettent de déduire k et S. A la température 30° l'isocyanate d'argent, peu soluble, a un produit de solubilité $S = 2,3 . 10^{-8}$; il donne un ion complexe imparfait dont la constante de dissociation est $k = 9,9 . 10^{-6}$.

CHAPITRE VI

ANOMALIE PRÉSENTÉE PAR LES IONS H^+.

En présence de ClH les formules II-4 et II-5, traduisant l'influence de l'urée sur la mobilité des ions, ne sont plus valables. Le produit $\Lambda_{cu}\eta_r$ (*ou*) n'est plus constant, même pour les petites valeurs de c (fig. 17 et 18, tabl. 6 et 10).

Cette anomalie résulte de l'existence d'une combinaison entre l'urée et l'acide introduit (cette combinaison ne fait intervenir que les ions H^+ puisque Cl^- ne donne aucune anomalie dans les solutions contenant ClNa, ClK ou $ClNH_4$).

L'existence de combinaisons entre l'urée et les acides est connue depuis longtemps. L'étude des mélanges binaires urée-acide (77), montre qu'il s'agit de combinaisons équimoléculaires. L'urée est considérée en général comme une base très faible, susceptible de donner des sels monobasiques. La constante d'hydrolyse de cette base supposée a été déterminée par différents auteurs (si l'urée est considérée comme ampholyte, c'est la constante apparente d'ionisation basique).

Zawidki (78) donne à 0° :	$k_h = 6{,}7 \cdot 10^{-15}$
Kolthoff (79) donne à 17° :	$k_h = 9{,}8 \cdot 10^{-15}$
Bell, Gillespie et Taylor (80) donnent à 21° :	$k_h = 1{,}47 \cdot 10^{-14}$
Walker et Wood (81) donnent à 25° :	$k_h = 1{,}1 \cdot 10^{-14}$
Wood (82) donne à 40° :	$k_h = 3{,}8 \cdot 10^{-14}$
Walker et Aston (83) donnent à 60° :	$k_h = 3{,}1 \cdot 10^{-13}$

Une étude de la conductibilité électrique des solutions mixtes d'urée et de ClH a déjà été faite par W. Sakai (19, 20). Cet auteur vérifie qu'il existe une combinaison équimoléculaire entre l'urée et l'acide, mais son interprétation des résultats expérimentaux ne semble pas correcte, c'est pourquoi j'ai jugé nécessaire de reprendre

l'étude de l'influence de l'urée sur la conductibilité des acides. Cette étude a été faite en utilisant deux méthodes conductimétriques :

— La première repose sur la mobilité des ions. Si une combinaison se forme, les ions H^+ disparaissent en partie de la solution et sont remplacés par des ions $\mathfrak{U}_H^+$ de mobilité moindre (on peut symboliser ces ions par $\mathfrak{U}_H^+$ afin de faire pour l'instant économie de toute hypothèse sur la nature ou la structure de la combinaison formée). Pour une concentration totale en acide constante, la conductibilité électrique diminue quand la concentration de l'urée augmente. C'est ce qui est constaté expérimentalement.

— Le principe de la seconde méthode est le suivant; l'urée en solution s'isomérise spontanément avec formation d'ions OCN^- et NH_4^+. En milieu acide l'urée « libre » c'est-à-dire non combinée avec les ions H^+ est seule susceptible de subir l'isomérisation (40, 33, 42, 45). Dans ces conditions la détermination de la vitesse apparente d'isomérisation doit permettre de calculer la teneur de la solution en urée « libre », c'est-à-dire de préciser l'équilibre entre l'urée et les ions H^+. La détermination conductimétrique de la vitesse d'isomérisation est réalisée facilement, comme nous l'avons vu précédemment.

Première méthode. — *Examen des courbes de conductibilité.*

Entre la combinaison $\mathfrak{U}_H^+$, l'urée $\mathfrak{U}$ et les ions H^+ nous avons un équilibre exprimé quantitativement par le système :

$$\text{VI-1} \qquad \begin{cases} \dfrac{(H^+)(\mathfrak{U})}{(\mathfrak{U}_H^+)} = k_a \\ (H^+) + (\mathfrak{U}_H^+) = c \\ (\mathfrak{U}) + (\mathfrak{U}_H^+) = u \end{cases}$$

(H^+), $(\mathfrak{U})$, $(\mathfrak{U}_H^+)$ et c représentent respectivement les concentrations de l'ion H^+, de l'urée, de la combinaison $\mathfrak{U}_H^+$ et de l'ion Cl^-; u est la concentration totale de l'urée dans la solution.

La conductibilité électrique de la solution s'exprime par :

$$\text{VI-2} \qquad \lambda_{cu} = \lambda_{ou} + \frac{10^{-3}}{\eta_r(ou)} [l_H(H^+) + l_{\mathfrak{U}_H}(\mathfrak{U}_H^+) + l_{Cl}(Cl^-)].$$

Toutes les expériences ont été réalisées avec des valeurs de c inférieures à 10^{-2} alors que u reste compris entre 1 et 6 mol-g par

litre. Dans ces conditions le système VI-1 se simplifie et $(\mathfrak{U}) \neq u$. Posons $\lambda_{cu} - \lambda_{ou} = 10^{-3}\Lambda_{cu}c$ (Λ_{cu} représente la conductibilité équivalente apparente de l'acide chlorhydrique dans la solution d'urée) et $(H^+) = c(1 - \delta)$; on déduit :

$$\delta = \frac{u}{u + k_a}; \qquad (H^+) = \frac{ck_a}{u + k_a}; \qquad (\mathfrak{U}_H^+) = \frac{cu}{u + k_a}$$

et par suite :

VI-3 $$\frac{u}{u + k_a}(l_H - l_{\mathfrak{U}_H}) = l_H + l_{Cl} - \Lambda_{cu}\eta_r(ou).$$

Cette relation contient deux inconnues k_a et $(l_H - l_{\mathfrak{U}_H})$ qu'il est possible de calculer en combinant les résultats de deux mesures correspondant à des valeurs différentes de la concentration en urée. Elle n'est valable qu'en solution diluée en électrolyte.

Cette méthode de calcul de k_a présente l'inconvénient de particulariser 2 valeurs expérimentales. J'ai préféré utiliser une méthode de calcul par approximations successives.

Voici les résultats obtenus :

à 30 °C $k_a = 0{,}845$ et $l_{\mathfrak{U}_H} = 46{,}5$ (1)
à 25 °C $k_a = 0{,}875$ et $l_{\mathfrak{U}_H} = 36{,}8$

Quand on remplace les concentrations par les activités, la première équation du système VI-1 devient :

VI-4 $$\frac{(H^+)(\mathfrak{U})f_H f_u}{(\mathfrak{U}_H^+)f_{\mathfrak{U}_H}} = k'_a.$$

Dans toutes les mesures effectuées, la force ionique du milieu (μ) est inférieure ou au plus égale à 10^{-2}. Avec de telles valeurs de la force ionique le quotient $\frac{f_H}{f_{\mathfrak{U}_H}}$ est très voisin de 1.

L'étude de l'activité des solutions d'urée a fait l'objet d'un chapitre antérieur. En tenant compte des valeurs numériques de f_u, présentées dans le tableau 5, le calcul précédent donne alors (température 25 °C) :

$$k'_a = 0{,}88 \quad \text{pour} \quad \mu = 0, \quad \text{et} \quad l_{\mathfrak{U}_H} = 26.$$

La constante de l'équilibre est peu affectée par la correction

(1) J'avais indiqué antérieurement les nombres $k_a = 0{,}83$ et $l_{\mathfrak{U}_H} = 46{,}7$ à 30° (84).

d'activité. Par contre la mobilité de l'ion $\mathcal{U}_H^+$ est plus petite et plus proche des valeurs que donnent les gros ions organiques.

Pour comparer mes résultats à ceux donnés par la bibliographie, il faut transformer la constante k_a en constante d'hydrolyse k_h, en supposant l'urée base faible. Cette constante k_h est liée à k_a par la relation $k_h = \frac{K_w}{k_a}$ où K_w est la constante d'ionisation de l'eau. En utilisant les valeurs : $K_w = 1{,}01.10^{-14}$ à 25° et $1{,}47.10^{-14}$ à 30° (d'après Kortum et Bockris) (85) on obtient :

$$k_h = 1{,}15.10^{-14} \text{ à } 25° \qquad \text{et} \qquad 1{,}74.10^{-14} \text{ à } 30°.$$

La figure 40 donnant la variation de k_h en fonction de la température

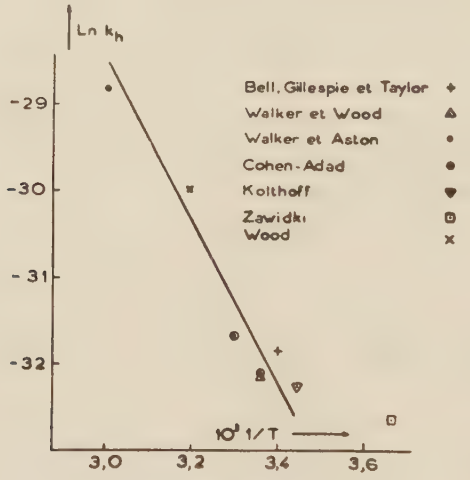


FIG. 40.

montre que mes résultats s'intègrent dans les données de la bibliographie.

DEUXIÈME MÉTHODE. — *Vitesse d'isomérisation.*

Comme nous l'avons déjà vu, la conductibilité électrique des solutions d'urée augmente en fonction du temps. En présence d'acide chlorhydrique, au contraire, la conductibilité diminue comme le montre la figure 41.

Cette différence de comportement peut s'expliquer de la façon suivante :

L'urée s'isomérise en solution en isocyanate d'ammonium. Les

ions OCN^- instables en milieu acide sont détruits selon le processus (réaction III-2) :

$$OCN^- + H^2O + 2H^+ \rightarrow CO^2 + NH_4^+$$

Pour une molécule d'urée décomposée, 2 ions NH_4^+ apparaissent

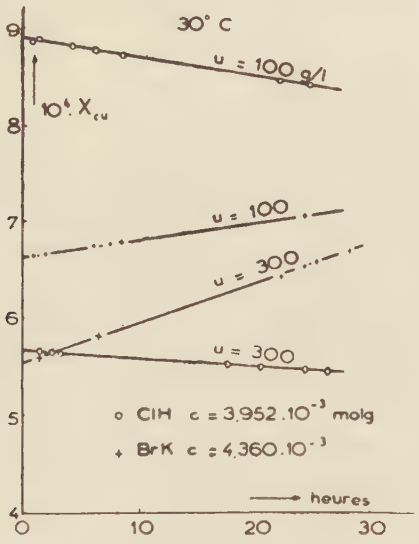


FIG. 41.

et 2 H^+ disparaissent, la mobilité des ions H^+ étant bien plus élevée que celle de NH_4^+, la conductibilité électrique doit, au total, diminuer.

Le processus intime de la réaction III-2 n'est pas bien connu, mais il est certain que la vitesse d'hydrolyse des ions OCN^- est très grande (86, 45, 48) ; c'est donc la réaction d'isomérisation de l'urée en solution qui, beaucoup plus lente, conditionne l'évolution du système, et, par suite, la variation en fonction du temps, de la conductibilité électrique.

Calculons la pente de la courbe de conductibilité. En conservant les mêmes notations que dans le paragraphe précédent, la conductibilité électrique de la solution s'exprime, à un instant t, par :

$$\text{VI-5} \quad \lambda_{cu} = \lambda_{ou} + \frac{10^{-3}}{\eta_r(ou)} \left[l_{Cl} c + l_H (1 - \delta) \varphi + l_{\mathfrak{U}_H} \delta . \varphi + l_{NH_4} (NH_4^+) \right].$$

En appelant φ la concentration totale de l'ion H^+ dans la solution, à l'instant considéré :

$$\varphi = (H^+) + (\mathfrak{U}_H^+) \qquad \text{et} \qquad (H^+) = (1 - \delta) \varphi.$$

Entre les instants t et $t + dt$ la variation de la conductibilité est :

$$\text{VI-6} \qquad \frac{d\lambda}{dt} = -2K_1 u \left[l_H - l_{NH_4} - u \frac{l_H - l_{\mathfrak{U}_H}}{u + k_a} \right] \cdot \frac{10^{-3}}{\eta_r(ou)}.$$

En effet dans cet intervalle de temps la quantité d'urée décomposée : $K_1 u dt$ (K_1 constante de vitesse d'isomérisation de l'urée) est négligeable vis-à-vis de la concentration u de l'urée; il en résulte que $\delta = \frac{u}{u + k_a}$ reste sensiblement constant.

La relation VI-6 permet de calculer k_a et $l_{\mathfrak{U}_H}$ par combinaison des valeurs obtenues pour 2 concentrations différentes de l'urée.

En fait je me suis borné à comparer les valeurs des pentes obtenues expérimentalement à celles calculées en prenant les valeurs k_a et $l_{\mathfrak{U}_H}$ obtenues par la première méthode.

Le cas des solutions à 400 g/l excepté, l'accord entre les valeurs des pentes calculées et trouvées est satisfaisant.

L'étude précédente permet donc d'interpréter très simplement l'anomalie des ions H^+ :

En milieu acide l'urée donne une combinaison avec les ions H^+, traduite par la relation d'équilibre :

$$\mathfrak{U} + H^+ \rightleftharpoons \mathfrak{U}_H^+.$$

Les ions $\mathfrak{U}_H^+$ peuvent être mis en évidence par des méthodes conductimétriques, et leur mobilité calculée ainsi que la constante de l'équilibre.

On peut considérer la combinaison entre l'urée et l'ion H^+ comme un acide non dissocié et l'urée comme un ion mixte (Zwitterion) Il est encore prématuré de discuter ce problème, qui sera abordé dans un chapitre ultérieur.

CHAPITRE VII

ANOMALIE DES SOLUTIONS ALCALINES

En milieu alcalin comme en milieu acide, la relation II-4 traduisant la règle de Walden pour les solutions d'urée n'est pas vérifiée : le produit $\Lambda_{ou}\eta_r(ou)$ diminue quand la concentration de l'urée dans la solution augmente, mais l'ordre de grandeur de cette diminution n'est pas le même dans les deux cas.

La figure 42 permet de comparer la courbe de conductibilité

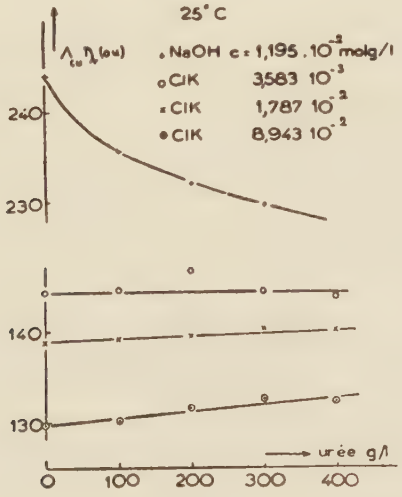


Fig. 42.

à 25° d'une solution de soude à $1{,}195.10^{-2}$ mol-g/l à celles d'une solution de ClK à diverses concentrations. ClK donne des droites sensiblement horizontales ou croissantes. NaOH donne une courbe décroissante, analogue à celle obtenue pour ClH.

Par analogie avec le cas précédent, l'anomalie peut s'interpréter par l'existence d'une combinaison entre l'urée et les ions OH^-. Nous supposerons encore ici une réaction équimoléculaire, schématisée par la réaction :

$$\mathcal{U} + OH^- \rightleftharpoons \mathcal{U}^-_{OH}.$$

Essayons de vérifier, par une méthode conductimétrique, la validité de cette hypothèse.

La seconde des méthodes utilisées en milieu acide n'est pas applicable; en effet la conductibilité électrique des solutions alcalines varie notablement en fonction du temps, même en l'absence d'urée. Cette variation est due à une attaque continue des parois de verre par la solution et il n'est plus possible, dans ces conditions, de préciser la vitesse d'isomérisation de l'urée.

La première méthode de calcul (courbes de conductibilité) reste applicable dans les mêmes conditions que précédemment. En posant cette fois :

VII-1 $$\frac{(\mathcal{U})\,(OH^-)}{(\mathcal{U}^-_{OH})} = k_b$$

on arrive à :

VII-2 $$l_{OH} - l_{\mathcal{U}_{OH}} = \left[l_{OH} + l_{Na} - \Lambda_{cu}\eta_r(ou)\right]\frac{u + k_b}{u}.$$

Cette relation doit permettre de calculer k_b et $l_{\mathcal{U}_{OH}}$, mais ici la précision du calcul est illusoire, et on peut tout au plus évaluer un ordre de grandeur. En admettant pour l'ion $\mathcal{U}^-_{OH}$ des mobilités égales à 36 (température 25°) et 40 (température 30°) il résulte pour k_b une valeur de l'ordre de 30.

Tout qualitatif qu'il soit, le résultat obtenu en milieu alcalin apporte cependant un argument sérieux en faveur de la structure, sous la forme d'un ampholyte, de l'urée en solution; mais il importe de mettre en évidence l'existence des ions $\mathcal{U}^-_{OH}$ par une méthode plus sensible. Dans ce but je me suis adressé à la mesure des nombres de transport, en utilisant l'urée marquée au carbone quatorze.

Méthode de migration.

Si l'urée est un ampholyte, sa solution aqueuse contient les individus suivants : $^-\mathcal{U}^+$, $\mathcal{U}^+_H$, $\mathcal{U}^-_{OH}$ et $_H\mathcal{U}_{OH}$ avec des concentrations petites pour les trois derniers. Pour obtenir la preuve expérimentale

de l'existence des ions $\mathcal{U}_{OH}^{-}$, on peut chercher si l'urée subit une migration dans un champ électrique. Considérons un tube en U, divisé en trois compartiments (87). Le compartiment central contient une solution d'urée marquée au carbone quatorze. Les compartiments anodique et cathodique sont remplis d'une solution identique, mais préparée avec de l'urée non radioactive.

Lors de l'électrolyse les ions $\mathcal{U}_{H}^{+}$ se dirigent vers la cathode et $\mathcal{U}_{OH}^{-}$ vers l'anode; $^{-}\mathcal{U}^{+}$ et ${}_{H}\mathcal{U}_{OH}$ ne subissent aucune migration. Des ions marqués $\mathcal{U}_{H}^{+}$ et $\mathcal{U}_{OH}^{-}$ pénètrent donc, au cours de l'électrolyse, dans les compartiments cathodique et anodique, et sont identifiables, en fin de mesure, grâce à leur radioactivité.

Entre les divers individus présents dans la solution nous avons les équilibres :

$$\mathcal{U}_{H}^{+} \rightleftharpoons {}^{-}\mathcal{U}^{+} + H^{+} \qquad \text{(constante } k_a\text{)}$$
$$\mathcal{U}_{OH}^{-} \rightleftharpoons {}^{-}\mathcal{U}^{+} + OH^{-} \qquad \text{(constante } k_b\text{)}$$
$${}_{H}\mathcal{U}_{OH} \rightleftharpoons \mathcal{U}_{OH}^{-} + H^{+} \qquad \text{(constante } k_c\text{)}$$
$${}_{H}\mathcal{U}_{OH} \rightleftharpoons \mathcal{U}_{H}^{+} + OH^{-} \qquad \left(\text{constante } k_d = \frac{k_b k_c}{k_a}\right).$$

Pour mettre en évidence l'ion $\mathcal{U}_{OH}^{-}$ il est nécessaire d'opérer en milieu très alcalin. La durée des mesures a été limitée à moins de trois heures, dans le but d'éviter la formation d'ions OCN^{-} marqués, susceptibles de se diriger vers l'anode.

L'urée radioactive, en provenance d'Harwell avait une activité spécifique de 3,17 millicurie par millimolécule-gramme.

Conduite d'une expérience.

Dans une première mesure on évalue la quantité d'urée qui diffuse dans les compartiments anodique et cathodique quand aucun courant ne passe.

L'opération est recommencée, dans les mêmes conditions, mais en faisant passer le courant.

Une troisième mesure est réalisée, de façon identique, mais en inversant le sens du courant.

On détermine une nouvelle fois la diffusion de l'urée dans les branches latérales.

Le tableau 24 donne, à titre d'exemple, les résultats obtenus avec une solution contenant par litre $1{,}056.10^{-2}$ mol-g d'urée et $5{,}505.10^{-2}$ mol-g de soude.

Dans toutes les mesures effectuées on constate une migration à la fois anodique et cathodique. On peut donc affirmer l'existence, dans la solution, d'ions de types $\mathfrak{U}_H^+$ et $\mathfrak{U}_{OH}^-$. En solution l'urée se trouve au moins partiellement sous une forme amphothère.

TABLEAU 24.

	nombre de coups compartiment		q coulombs	k_b
	droite	gauche		
1re mesure (diffusion)..	7 726	7 954	0	
2e —	22 350 (+)	18 427 (—)	11,6	0,44
3e —	8 448 (—)	11 360 (+)	11,6	0,8
4e — (diffusion)..	1 569	3 670	0	
5e —	11 999 (—)	8 852 (+)	12,0	1,28
temps de comptage : 2 minutes.				

On peut chercher à calculer, à partir des résultats obtenus, la valeur de la constante d'équilibre k_b. Dans ce but il faut trouver une relation entre k_b et le gain anodique. La quantité d'ions $\mathfrak{U}_{OH}^-$ qui subit la migration par équivalent gramme neutralisé, c'est-à-dire par Faraday dépensé est :

$$\text{VII-3} \quad p = \frac{(\mathfrak{U}_{OH}^-) l_{\mathfrak{U}_{OH}}}{(OH^-) l_{OH} + (\mathfrak{U}_{OH}^-) l_{\mathfrak{U}_{OH}} + c l_{Na} + (\mathfrak{U}_H^+) l_{\mathfrak{U}_H}}$$

et le gain anodique g lorsque q coulombs ont traversé la solution :

$$g = \frac{pq}{\mathcal{F}}$$

en appelant l_i la mobilité de l'ion i, c la concentration de la soude et $\mathcal{F}$ le Faraday.

Les concentrations des différents ions sont liées par les relations :

$$\text{VII-4} \quad \begin{cases} \dfrac{(\mathfrak{U})(OH^-)}{(\mathfrak{U}_{OH}^-)} = k_b, \\ (OH^-) + (\mathfrak{U}_{OH}^-) = c, \\ (^-\mathfrak{U}^+) + (\mathfrak{U}_{OH}^-) = u, \end{cases}$$

(u concentration de l'urée dans la solution)

La concentration de l'ion $\mathfrak{U}_{OH}^{-}$ est petite, elle est négligeable vis-à-vis de $(^{-}\mathfrak{U}^{+})$ et de (OH^{-}); l'expression du nombre de transport se simplifie, et le gain anodique s'exprime par :

VII-5 $$g = \frac{u l_{\mathfrak{U}_{OH}} q}{k_b (l_{Na} + l_{OH})}.$$

Résultats.

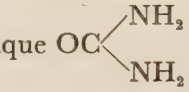
La formule VII-5 permet le calcul de la constante k_b. Si on adopte pour $l_{\mathfrak{U}_{OH}}$ et $l_{Na} + l_{OH}$ les valeurs 25 et 205 on obtient, en utilisant les données du tableau 24 et en tenant compte de la diffusion :

2e	mesure	$k_b = 0{,}44$
3e	—	$k_b = 0{,}80$
4e	—	$k_b = 1{,}28$

Ces nombres sont très peu précis, mais ils constituent les premiers résultats obtenus et sont susceptibles d'être améliorés; par exemple des mesures plus précises devraient être effectuées dans un thermostat; l'énergie dissipée par effet Joule, dans l'appareil de mesure est de l'ordre de 1 watt; elle n'est pas négligeable. Il en résulte une dilatation faible, mais qui provoque une certaine pollution des compartiments anodique et cathodique.

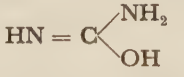
Ces résultats permettent de calculer approximativement le point isoélectrique de la solution d'urée. k_a et k_b semblent avoir le même ordre de grandeur et le pH isoélectrique est très voisin de 7.

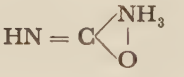
APPENDICE

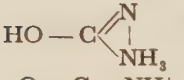
Le problème de la structure de l'urée est loin d'être résolu. La formule classique  ne peut pas être conservée sans quelques réserves :

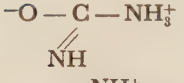
Elle n'explique pas la valeur de la constante diélectrique des solutions d'urée [Devoto (26)], ni celle de la susceptibilité magnétique des cristaux [Pascal (88), Pascal et Pacault (89)] ni les particularités du spectre Raman des cristaux ou des solutions [Krishnamurti (90)]; elle n'explique pas non plus pourquoi l'urée ne donne que des sels monobasiques.

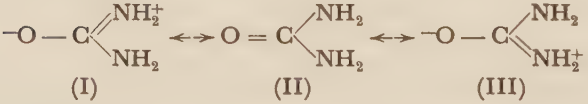
Diverses formules ont été proposés pour rendre compte de ces particularités. Citons par exemple :

 Isourée

 [Werner 1918 (31)]

 [Hynd et Mc Farlane 1926 (91)] [Brancroft et Barnett 1930 (92)]

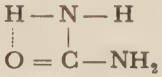
 [Devoto 1930 (26)]



(I) (II) (III)

où les formes I et III sont des formes de résonance [Pauling, Brockway et Beach 1935 (93); Kumler et Fohlen 1942 (94) Harris et Robson 1948 (95)].

[Fearon 1937 (96)]

 [Stehlic et Tkac 1949 (97)].

Aucune justification expérimentale définitive n'a été apportée à l'une ou l'autre de ces formules. Les méthodes d'étude proposées ont conduit à des résultats négatifs. Elles s'adressaient notamment :

— à la variation de la constante diélectrique des solutions d'urée, en fonction du pH [Dunning et Shutt (27)].

— à la variation du pH en fonction de la concentration de l'acide ou de la base ajouté [Bell, Gillespie et Taylor (80)].

— à la variation de la vitesse d'isomérisation de l'urée en fonction du pH : [Werner (31) Warner (45)].

L'étude précédente montre l'existence des ions $\mathcal{U}_H^+$ et $\mathcal{U}_{OH}^-$ elle permet d'affirmer que l'urée, en solution, se retrouve au moins partiellement sous la forme d'un ampholyte; parmi les différentes formules on peut seulement retenir :

— la formule de Devoto $^-O - C\begin{matrix}=NH_3^+\\ \diagdown NH\end{matrix}$,

— le schéma de Pauling, où il faut admettre qu'il s'agit d'un véritable équilibre tautométrique entre les formes :

$$OC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} \quad \text{et} \quad ^-O - C\begin{matrix}=NH_2^+\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

Les mesures précédentes ne permettent pas de faire un choix entre ces deux types de formules, remarquons seulement que le schéma de Devoto conduit à attribuer à la molécule d'urée une structure dissymétrique. Au contraire celui de Pauling correspond à une structure symétrique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

La solution aqueuse d'urée est un milieu ionisant, particulièrement intéressant pour l'étude des solutions d'électrolyte.

1. — La cryoscopie dans l'eutectique glace-urée conduit à des résultats analogues à ceux que fournit la cryoscopie dans un eutectique glace-sel :

A l'exception du cas des ferricyanure et ferrocyanure de potassium qui donnent respectivement quatre et cinq ions, la constante cryoscopique varie à peu près linéairement en fonction de l'addition de sel et la courbure d'activité n'est pas visible.

La valeur limite de l'abaissement moléculaire lorsque la concentration de l'électrolyte tend vers zéro est égale au produit de la constante cryoscopique par le nombre des individus fournis par le corps dissous.

La valeur 12,0 de cette constante cryoscopique est retrouvée par un calcul thermodynamique.

2. — L'addition d'urée modifie la conductibilité électrique des électrolytes. Cette influence résulte uniquement de la modification de la viscosité et de la constante diélectrique du milieu.

Le rôle de la viscosité s'exprime par une loi limite qui est la classique règle de Walden : $\Lambda\eta = \text{cte}$.

Elle s'applique ici quelle que soit la concentration de l'urée dans la solution, à condition que la teneur de l'électrolyte reste très faible.

L'influence de la constante diélectrique est exprimée correctement par la formule de Debye et Onsager.

La pente limite de la courbe : conductibilité en fonction de la concentration en électrolyte, diminue de façon notable lorsque la teneur en urée augmente. La présence d'urée diminue l'influence des interactions ioniques.

Certains ions : Ag^+, H^+, OH^- conduisent à des anomalies de

conductibilité. Pour les autres ions étudiés : Cl^-, Br^-, NO_3^-, OCN^-, K^+, Na^+, NH_4^+ et Ba^{++}, l'addition d'urée ne modifie ni la nature des ions, ni leur degré de solvatation.

3. — La solution aqueuse d'urée n'est pas stable et évolue lentement en fonction du temps à la température ordinaire.

L'urée s'isomérise en cyanate d'ammonium. L'étude cinétique de cette transformation a été effectuée aux températures 0,18, 25, 30°.

La transformation est du premier ordre.

La vitesse d'isomérisation est la même à la lumière et à l'obscurité. Cependant la lumière favorise le développement des colonies microbiennes ou des moisissures. En ce cas il se forme du carbonate d'ammonium dans la solution.

La constante de vitesse de l'isomérisation est petite. Elle augmente légèrement avec la concentration de l'urée dans la solution. Sa valeur limite, lorsque la concentration de l'urée tend vers zéro est égale à :

$K_1 = 0{,}0653 \quad 10^{-6}$ à 0 °C
$K_1 = 0{,}795 \quad$ — 18 °C
$K_1 = 3{,}00 \quad$ — 25 °C
$K_1 = 7{,}1 \quad$ — 30 °C

(l'unité de temps est l'heure).

L'influence de la température se traduit par la valeur suivante de la chaleur d'activation :

$$Q = -32\,100 \text{ cal.}$$

La présence d'un électrolyte en petite quantité ne modifie pas la vitesse de transformation. Cependant certains corps conduisent à des anomalies : ce sont encore les ions Ag^+, H^+ et OH^-.

4. — La réaction inverse : transformation de l'isocyanate d'ammonium en urée a été étudiée à son tour.

C'est une réaction du deuxième ordre. La constante de vitesse K_2, calculée à 18 et 25°, varie avec la concentration de l'urée ou la force ionique du milieu.

Pour une force ionique constante, K_2 augmente avec la concentration de l'urée.

La constante de vitesse diminue lorsque la force ionique du milieu augmente.

La chaleur d'activation a été calculée. Elle est égale à :

$$Q = -24\,500 \text{ cal.}$$

5. — L'équilibre entre l'urée et le cyanate d'ammonium a été précisé aux températures 18 et 25 degrés. La constante de cet équilibre a été calculée, ainsi que la chaleur de réaction.

6. — Les anomalies que présentent les ions Ag^+, H^+, OH^- ont été examinées.

Dans le cas de l'argent l'anomalie s'explique par l'existence en solution d'un ion complexe non encore signalé : $[(OCN)_2Ag]^-$. La constante de dissociation de cet ion a été évaluée à 30°.

La solubilité dans l'eau de l'isocyanate d'argent a été déterminée à cette même température.

L'anomalie présentée par les ions H^+ a été étudiée par deux méthodes conductimétriques. Celles-ci montrent qu'il se forme une combinaison entre l'urée et les ions H^+ (combinaison symbolisée par la notation $\mathfrak{U}_H^+$).

La constante de l'équilibre : $\mathfrak{U} + H^+ \rightleftharpoons \mathfrak{U}_H^+$ a été calculée à 25 et à 30°.

L'anomalie présentée par les ions OH^-, plus difficile à préciser, a été mise en évidence à l'aide de deux méthodes différentes.

Une étude conductimétrique conduit à admettre la formation d'une combinaison entre l'urée et l'ion OH^-.

L'existence de cette combinaison est confirmée par une étude de migration dans un champ électrique de l'urée marquée par le carbone quatorze.

Ces faits confèrent à l'urée en solution aqueuse la qualité d'ampholyte.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Rollet et Cohen Adad, *C. R.*, 1948, **227**, 554.
[2] Darmois et Cessac. *C. R.*, 1930, **191**, 1053.
[3] Cornec et Muller. *C. R.*, 1932, **194**, 1735.
[4] Muller. *C. R.*, 1932, **195**, 786.
[5] Haase. Colloque sur les changements de phase, *Soc. Chim. Phys.*, Paris, 1952, p. 131.
[6] Chadwell et Politi. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1291.
[7] Jänecke. *Z. Elektrochem.*, 1930, **36**, 649.
[8] Berthelot et Petit. *Ann. Chim.*, 1890, **20**, 13.

[9] PINCK et KELLY. *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 2171.
[10] MAGIE. *Phys. Rev.*, 1903, **16**, 381.
[11] GUCKER et AYRES. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2152.
[12] KRASIL'SHIKOV et TRAÏNINA. *J. Phys. Chem. URSS*, 1939, **13**, 281.
[13] PERMAN et PRICE. *Trans. Farad. Soc.*, 1912, **8**, 68.
[14] PERMAN et LOWETT. *Trans Farad. Soc.*, 1926, **22**, 1
[15] SCATCHARD, HAMER et WOOD. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 3061.
[16] COHEN-ADAD. *Bul. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 824.
[17] LEWIS et RANDALL. *Thermodynamics*, Mc Graw Hill N. Y., 1923.
[18] GUCKER et PICKARD. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1464.
[19] W. SAKAI. *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1943, **46**, 157.
[20] W. SAKAI. *Technol. Repts Kyushu Imp. Univ.*, 1943, **18**, 27.
[21] WYMAN. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4116.
[22] DUNSTAN et MUSSEL. *J. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 1935.
[23] CHADWELL et ASNES. *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3507.
[24] RANKEN et TAYLOR. *Trans. Roy. Soc. Edimburgh*, 1906, **45**ii, 397.
[25] ALBRIGHT. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2098.
[26] DEVOTO. *Atti. Soc. Ital. Prog. Sci.*, 1931, **19**, 167; *Gaz. Chim. Ital.*, 1930, **40**, 520.
[27] DUNNING et SHUTT. *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, 79.
[28] KOCKEL. *Ann. Physik*, 1925, **77**, 417.
[31] WERNER. *J. Chem. Soc.*, 1918, **113**, 84.
[32] WERNER. *J. Chem. Soc.*, 1920, **117**, 1356.
[33] WERNER. *The Chemistry of Urea-Longman*, Green, London. 1923.
[34] DIRNHUBER et SCHUTZ. *Biochem. Journal*, 1948, **42**, 628.
[35] COHEN ADAD. *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 64.
[36] BURKE. *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 2500.
[37] BOESEKEN. *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1918, **37**, 144.
[38] WALDEN et WERNER. *Zeits. Phys. Chem.*, 1927, **129**, 405.
[39] BERTHELOT et ANDRÉ. *C.R.*, 1886, **103**, 1051; *Ann. Chim.*, 1887, **11**, 320.
[40] FAWSITT. *Zeits. Physik. Chem.*, 1902, **41**, 601.
[41] BURROWS et FAWSITT. *J. chem. Soc.*, 1914, **105**, 609.
[42] PRICE. *J. Chem. Soc.*, 1919, **115**, 1354.
[43] KRASIL'SHIKOV. *J. Chim. Phys. URSS*, 1939, **13**, 767.
[44] KRASIL'SHIKOV et NEFEDOVA. *J. Chim. Phys. URSS*, 1939, **13**, 1429.
[45] WARNER, *J. Biol. Chem.*, 1942, **142**, 705.
[46] LEWIS et BURROWS. *J. Am. Chem. Soc.*, 1912, **34**, 1515.
[47] HACKSPILL et GRANDADAM. *Ann. Chim.*, 1926, **5**, 218.
[48] MAUGUIN et SIMON. *C.R.*, 1919, **169**, 385.
[49] FOSSE. *L'Urée.* Les presses Universitaires, Paris, 1928.
[50] RIPAN. *Bull. Soc. Stimte Cluj.*, (d'après *Chemical abstracts*), 1928, **4**, 144.
[51] STRAUP et COHN. *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1794.
[52] NAUMANN. *Zeits. Electrochem.*, 1910, **16**, 772.
[53] BIRKENBACH et HUTTNER. *Zeits Anorg. Allg. Chem.*, 1930, **190**, 38.
[54] KANOLT. *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, **29**, 1402.
[55] D'après HARNED et OWEN. *The physical chemistry of electrolytic. Solutions.* Reinhold N.Y., 1943, p. 537.
[56] PASCAL. *Chimie Générale*, Masson, Paris, 1951, T. 3, p. 70.

[57] Walker et Hambly. *J. Chem. Soc.*, 1895, **67**, 745.
[58] Walker et Kay. *J. Chem. Soc.*, 1897, **71**, 489.
[59] Ross. *J. Chem. Soc.*, 1914, **105**, 690.
[60] Warner et Stitt. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4807.
[61] Chattaway. *J. Chem. Soc.*, 1912, **101**, 170.
[62] Werner. *Trans. Farad. Soc.*, 1913, **103**, 1010.
[63] Moelvyn-Hugues. *Chem. Rev.*, 1932, **10**, 241.
[64] Jannelli. *Chim. Ind.*, 1950, **64**, n° 3 *bis*, 81.
[65] E.I. Walker. *Proc. Roy. Soc.*, 1912, A-87, 539.
[66] Warner et Warrick. *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1491.
[67] Svirbely et Warner. *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1883.
[68] Bronsted. *Chem. Rev.*, 1928, **5**, 231.
[69] La Mer. *Chem. Rev.*, 1932, **10**, 179.
[70] Pascal. *Chimie Générale*, Masson, Paris, 1951, T. III, p. 319.
[71] Yatsimirskii. *Izvest. Akad. Nauk. URSS*, otdel Khim. Nauk, 1948, p. 398; d'après *chem. Abst.*, 1948, **42**, 8604 f.
[72] Svirbely et Schramm. *J. Am. chem. Soc.*, 1938, **60**, 330.
[73] Werther. *J. Prakt. Chem.*, 1845, **35**, 51 (d'après Groth. *Chemische Krystallographie*, Leipzig, 1910, **3**, 541).
[74] Cohen Adad. *C. R.*, 1954, **238**, 810.
[75] Job. Recherches sur quelques Cobaltammines. *Thèse*, Paris, 1921.
[76] Job. Les méthodes physiques appliquées à la chimie, Dion, Paris, 1926.
[77] Puschin et Rikovski. *Monast. Chem.*, 1932, **60**, 438.
[78] Zawidki. *Ber.*, 1904, **37**, 2289.
[79] Kolthoff. *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1922, **41**, 35.
[80] Bell, Gillespie et Taylor. *Trans. Farad. Soc.*, 1943, **39**, 137.
[81] Walker et Wood. *J. Chem. Soc.*, 1903, **83**, 484.
[82] Wood. *J. Chem. Soc.*, 1903, **83**, 568.
[83] Walker et Aston. *J. Chem. Soc.*, 1895, **67**, 576.
[84] Cohen Adad. *Bull. Soc. Chim.*, 1953, n° 5, 469.
[85] Kortum et Bockris. *Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1951.
[86] O. et I. Masson. *Zeits. Phys. Chem.*, 1910, **70**, 290.
[87] Haissinski. Electrochimie des substances radioactives, Hermann, Paris 1946.
[88] Pascal. *Bull. Soc. Chim.*, 1912, p. 114.
[89] Pascal et Pacault. *C. R.*, 1944, **219**, 599.
[90] Krishnamurti. *Indian J. Phys.*, 1931, **6**, 309.
[91] Hynd et Mc Farlane. *Biochem. J.*, 1926, **20**, 1264.
[92] Bancroft et Barnett. *J. Phys. Chem.* 1930, **34**, 1217.
[93] Pauling, Brockway et Beach. *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2705.
[94] Kumler et Fohlen. *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1944.
[95] Harris et Robson. *Nature.*, 1948, **161**, 98.
[96] Fearon. *Analyst.*, 1937, **62**, 586.
[97] Stehlic et Tkac. *Chem. Zvesti*, 1949, **3**, 33.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Forces Interatomiques et Intermoléculaires.

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
ROYER.

Vu et permis d'imprimer :
Alger, le 19 mai 1954,
Le Recteur de l'Académie d'Alger,
GAU.

ACHEVÉ D'IMPRIMER
SUR LES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE DURAND
A CHARTRES
LE 10 MARS 1958

PAPIER OFFSET BLANC VII/1
DES PAPETERIES DE FRANCE

DÉPÔT LÉGAL : 1er TRIMESTRE 1958.
N° 3350.